

**Étude de la transition vitreuse de verres organiques à base de triazine par simulation
atomistique**

Par

André Plante

**Mémoire présenté à la Faculté des Sciences
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2012



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-91014-6

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-91014-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 6 août 2012

***le jury a accepté le mémoire de Monsieur André Plante
dans sa version finale.***

Membres du jury

**Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Département de chimie**

**Monsieur Olivier Lebel
Codirecteur de recherche
Collège militaire royal du Canada
Département de chimie et de génie chimique**

**Professeur Carmel Jolicoeur
Membre
Département de chimie**

**Professeur Yue Zhao
Président rapporteur
Département de chimie**

SOMMAIRE

Depuis la nuit des temps, la matière est connue sous trois états, soient l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Depuis, de nouveaux états ont été découverts. Les études au sein des laboratoires des professeurs Soldera et Lebel se concentrent sur ces états particuliers. Ils travaillent surtout sur les transitions de phases menant à ces états.

Lorsqu'on parle de solide, on fait généralement référence à l'état cristallin, qui est un réseau bien structuré où les interactions à longue portée sont importantes et bien définies. Il existe toutefois une autre forme de solide où le désordre semble régner. Les interactions à longue portée ne sont pas prépondérantes. Il s'agit de l'état vitreux. Le passage de l'état liquide à l'état vitreux est appelé la transition vitreuse, et est caractérisé par une température, T_g .

Les principaux composés menant à l'état vitreux sont les polymères et les verres inorganique tels que l'oxyde de silice, très répandus et grandement étudiés. Les verres organiques sont une autre famille de composés qui présentent une phase amorphe stable. Le développement des technologies de pointe a suscité un intérêt pour les verres moléculaires dû à leurs propriétés intéressantes telles que leur structure bien définie et une bonne stabilité thermique. La T_g détermine le domaine de températures où il peut être utilisé selon l'application recherchée.

Les verres moléculaires ont beaucoup de potentiel en industrie, mais ils constituent une famille de matériaux fonctionnels méconnus. S'il reste beaucoup à apprendre sur les polymères, tout reste à apprendre sur les verres moléculaires.

Il y a moins d'une vingtaine d'années que la triazine a commencé à être étudiée comme précurseur de verres moléculaires. La synthèse de verres efficaces peut être fastidieuse et ne procure pas nécessairement les propriétés recherchées. C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise. L'idée de base de ce travail vise à trouver des moyens de prédire la T_g , la première propriété recherchée, et ce, en se basant seulement sur la structure moléculaire.

Pour relever ce défi, la voie considérée est la simulation atomistique faisant appel à un modèle tout-atome. Cette méthode a déjà fait ses preuves dans l'étude de la T_g de polymères vinyliques, par les travaux du groupe du professeur Soldera. Bien que le principe de base soit resté le même, il fallu apporter de légères modifications quant à son application aux systèmes étudiés.

Suite à la paramétrisation du champ de forces utilisé, *pcff*, la simulation d'une quinzaine de molécules dont la T_g expérimentale est connue a pu être conduite. Les résultats obtenus ont permis de révéler une linéarité entre les valeurs obtenues par simulation et les données expérimentales. Il est important de noter que la méthode a permis de distinguer les différents verres moléculaires étudiés bien que la seule différence entre les composés soit le groupement fonctionnel. Cet accord a permis d'effectuer diverses analyses au niveau moléculaire afin de mieux comprendre les facteurs qui influencent les valeurs de T_g , et donc *in fine* d'apporter des indices pour une meilleure compréhension de cette transition fort complexe. Les fonctions de distribution radiale ainsi que la rotation des différentes fonctionnalités par rapport au noyau commun triazine, ont ainsi été regardées.

Mots-clés : Simulation atomistique, Verres moléculaires, Transition vitreuse, Dilatométrie

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement mes directeurs de recherches, Armand Soldera, professeur au Département de chimie de l'Université de Sherbrooke, et Olivier Lebel, professeur au Département de chimie et de génie chimique du Collège Militaire Royal du Canada qui m'ont donné la chance de participer à ce projet et d'avoir partagé avec moi leurs connaissances et leur expérience.

Je remercie également les membres de mon jury, les professeurs Yue Zhao et Carmel Jolicoeur, d'avoir accepté de prendre le temps d'examiner ce mémoire.

Je remercie tous les étudiants qui ont passé dans les deux laboratoires aux cours des deux dernières années. Un merci particulier à Patrick Laflamme, Noureddine Metatla et Samuel Palato pour leur aide et leur temps quant à la simulation. Les discussions ont été fructueuses.

Finalement, je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Programme de Recherche Universitaire (PRU) du Collège Militaire Royal du Canada pour le support financier ainsi que Calcul Québec et le Centre de Calculs Scientifiques de l'Université de Sherbrooke pour le support technique et informatique.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 TRANSITION VITREUSE DE VERRES ORGANIQUES.....	5
1.1 Introduction	5
1.2 Modèles de la transition vitreuse	6
1.3 Les facteurs influençant la T_g	8
1.4 Les verres moléculaires.....	9
1.5 Les verres organiques à base de triazines	9
1.5.1 Verres de Fink et al.	9
1.5.2 Les verres de Lebel et al.	10
1.6 Composés modèles	14
CHAPITRE 2 DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....	16
2.1 Introduction.....	16
2.2 Concepts de la dynamique moléculaire	17
2.3 Champs de forces.....	19
2.4 Méthode.....	22
2.4.1 Génération des configurations pour la simulation atomistique	22
2.4.2 Sélection des structures	23

2.4.3 Dynamique moléculaire.....	24
2.4.4 Équilibration statique.....	30
CHAPITRE 3 SIMULATION DE LA TRANSITION VITREUSE DE VERRES ORGANIQUES.....	31
3.1 Introduction.....	31
3.2 Ortho-terphényle.....	31
3.3 Méthodologie	33
3.4 Détermination de la T_g des verres	36
3.5 Analyse.....	40
3.5.1 Coefficient d'expansion thermique	41
3.5.2 Position des mexylamines.....	41
3.5.3 Position du groupement fonctionnel.....	42
CONCLUSION	50
BILIOGRAPHIE.....	53

LISTE DES ABRÉVIATIONS

α	Coefficient d'expansion thermique
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
f	Fraction du volume libre
cff	<i>Consistent Force Field</i>
CG	Gradient Conjugué (<i>Conjugated Gradient</i>)
CHARMM	<i>Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics</i>
CM	Modèle de Couplage (<i>Coupling Model</i>)
Compass©	<i>Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies</i>
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (<i>Density Functional Theory</i>)
DM	Dynamique moléculaire
DPD	Dynamique dissipative des particules (<i>Dissipative particle dynamics</i>)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E _a	Énergie d'activation
exp	expérimental
fs	femtoseconde
IR	Infrarouge
MCT	Théorie de couplage des modes (<i>Mode Coupling Theory</i>)
MS	<i>Material Studio</i>
OPLS	<i>Optimized Potential for Liquid Simulations</i>
OTP	Ortho-terphényle
Pcff	<i>Polymer Consistent Force Field</i>
ps	Picoseconde

RDF	Fonction de Distribution Radiale (<i>Radial Distribution Function</i>)
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
SD	<i>Steepest Descent</i>
sim	Simulé
T_c	Température de cristallisation
T^*	Température critique
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. T_g des verres moléculaires de Fink et al.....	10
Tableau 2. Signification des types d'atomes dans le champ de forces <i>pcff</i>	25
Tableau 3. Paramètres calculés associés aux liaisons.	26
Tableau 4. Paramètres calculés associés aux angles.....	26
Tableau 5. Paramètres associés aux angles dièdres.	28
Tableau 6. Paramètres calculés associés aux termes hors-plan.	29
Tableau 7. Valeurs de T_g par simulation atomistique pour les verres organiques.	37
Tableau 8. Coefficients d'expansion thermique.....	41
Tableau 9. Distribution des conformères dans l'état vitreux.....	42
Tableau 10. Valeurs des angles dièdres correspondant au rotamères les plus stables pour chaque molécule.	44
Tableau 11. Énergie d'activation (E_a) liée à la rotation du groupement fonctionnel.....	46

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Représentation de la variation du volume spécifique en fonction de la température pour un composé cristallin et un composé amorphe.....	6
Figure 2. Représentation du modèle du volume libre.....	7
Figure 3. Évolution thermique du volume libre. V_f représente le volume libre critique, α_v et α_L sont associés aux coefficients d'expansion thermique de l'état vitreux et caoutchouteux.....	8
Figure 4. Dérivés de triazine de Fink et al.....	10
Figure 5. Dérivés de triazine publiés par Lebel <i>et al.</i> (16).....	12
Figure 6. Influence du groupement fonctionnel sur la T_g de dérivés de 3,5-dimethyltriazines. Caractérisation par DSC à une vitesse de refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (34).....	12
Figure 7. Région de 3500 à 2700 cm^{-1} du spectre FTIR d'un échantillon amorphe du composé 3 présenté à la Figure 6.....	13
Figure 8. Ratio des N-H libres vs. N-H liés issus de spectres FTIR d'échantillons amorphes et cristallin du composé 3 de la Figure 6 en fonction de la température. Les hauteurs relatives ont été considérées.....	14
Figure 9. Dérivés de triazine choisis pour la détermination de la T_g par simulation atomistique.....	15
Figure 10. Structure de l'ortho-terphényle.....	32
Figure 12. Graphiques de dilatométrie pour les verres 1 à 9f.....	36
Figure 13. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 1-9f.	38
Figure 14. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 1-8.	39
Figure 15. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 9a-9f. ...	40
Figure 16. Liaison étudiée pour regarder la mobilité du groupement fonctionnel.	43
Figure 16. Logarithme naturel de la fréquence de transition entre les deux états rotamériques en fonction de l'inverse de la température pour les composés 1 à 5.....	45
Figure 17. Distribution radiale entre $N_{\text{aromatique}}$ et $H_{\text{hétéroatome}}$ provenant a) des methylamines uniquement; b) de tous les protons sur des hétéroatomes.....	47

Figure 18. Nombre de rotations moyennes par ns pour les 40 molécules des composés
2 (▲), 4 (▼), et 5 (◆) en ordre décroissant, à 240 K. 49

INTRODUCTION

Les verres organiques représentent une nouvelle gamme de matériaux fonctionnels qui offrent un immense potentiel d'applications industrielles. Ils suscitent un intérêt en constante progression notamment dans des domaines de pointe tels que l'optoélectronique et la nanolithographie (1-4). Les verres prévalent sur les composés cristallins du fait de leur capacité à former des films minces et transparents possédant des propriétés isotropes et homogènes. À l'opposé, les cristaux possèdent des propriétés anisotropes et présentent souvent des défauts tel que des joints de grain qui, en optoélectronique, entraînent une perte significative d'activité (1). Les verres organiques partagent plusieurs propriétés communes aux polymères. Ces deux types de matériaux offrent la capacité d'accéder à l'état amorphe dans leur phase condensée, ils font preuve d'une grande stabilité thermique, et enfin, leur température de transition vitreuse, généralement désignée par T_g , peut être modulée en modifiant la structure du composé. En nanolithographie, les verres organiques remplacent aisément les polymères. Leur petite taille et l'absence de polymolécularité, présente dans les polymères, sont les principales raisons de leur popularité. Ils sont également plus faciles à disposer sur une surface puisqu'il est plus simple de déplacer une molécule qu'une chaîne de plusieurs milliers d'unités de répétition pour créer un motif, augmentant ainsi de façon considérable la résolution accessible et ce à de plus petites échelles. D'autres secteurs d'activité commencent à explorer la voie des verres moléculaires tel que l'industrie pharmaceutique dans le développement de nouvelles matrices pour la formulation de comprimés (5).

Bien que le phénomène de la transition vitreuse soit connu depuis l'époque des pharaons d'Égypte, et un domaine de recherche de fort actif depuis les dernières décennies, il représente toujours un défi de taille pour la communauté scientifique. Aux premiers abords, la transition vitreuse peut apparaître comme une transition de

deuxième ordre, à vitesse infiniment lente (6). Il a été en outre démontré qu'il n'existe pas d'équilibre thermodynamique aux alentours de la T_g (7). De plus, il a pu être confirmé que la vitesse de refroidissement avait une influence sur sa valeur, ce qui a incité certains à croire que cette transition était purement cinétique. Cette observation mène au paradoxe de Kauzmann qui contredit la troisième loi de la thermodynamique (8). Selon ce modèle, si on refroidi un liquide visqueux très lentement, il serait possible d'obtenir un liquide surfondu possédant une entropie égale, voire même inférieure à l'entropie du cristal. Ces constatations tendent à illustrer le caractère encore nébuleux des origines physiques de la transition vitreuse.

Au niveau expérimental, certaines lignes directrices ont été proposées afin de synthétiser des molécules donnant accès à l'état vitreux. Malgré ces tendances, le développement de nouveaux verres moléculaires demeure un processus basé sur l'essai-erreur. Une meilleure compréhension des facteurs influençant la transition vitreuse pourrait permettre de prédire si le composé formera un verre, et le cas échéant, la T_g à partir de la structure moléculaire seule.

La simulation atomistique est un outil puissant qui devrait permettre d'atteindre ces objectifs. L'évolution et le développement des ordinateurs de plus en plus puissants, réseautique en constante amélioration ainsi que des algorithmes performants permettent de résoudre des problèmes de plus en plus complexes et des systèmes comportant beaucoup plus d'atomes qu'à ses débuts. Le développement des programmes de simulation ainsi que l'amélioration des champs de forces entrent également en ligne de compte. Le modèle tout-atome donne accès aux comportements microscopiques détaillés (9-11). Le problème relié à cette approche demeure l'étendue des domaines de temps et de longueurs devant être couverts (12). Décrire toutes les interactions atomiques limite l'exploration de l'espace des phases (13). L'utilisation d'un modèle à gros-grains permettrait de remédier à ce problème, cependant, le détail à l'échelle atomique serait perdu. Le modèle tout-atome a fait ses preuves dans l'étude

de la transition vitreuse des polymères (14, 15). Un défi supplémentaire est de vérifier la possibilité d'appliquer la même méthode à des systèmes vitreux non-polymériques.

Il y a moins d'une décennie, une nouvelle famille de verres moléculaires a été découverte. Ce sont des dérivés de triazine, un composé longtemps utilisé comme base dans le développement d'herbicides (16). Cette famille de verres moléculaires présente la particularité d'atteindre l'état vitreux sans traitement thermique particulier et la plupart sont stables thermiquement. Leurs propriétés sont facilement modifiables selon les fonctionnalités greffées au noyau triazine.

Cette étude sur les verres moléculaires à base de triazine vise une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique menant à l'obtention d'un verre après refroidissement à partir du liquide. Pour ce faire, il faut d'abord vérifier l'applicabilité de la méthode développée pour les polymères à un système non-polymérique. Une fois ceci démontré, une série de dérivés pourront être simulés afin de comparer les T_g calculées à celles obtenues expérimentalement. Une meilleure compréhension de la transition vitreuse et une procédure simulatoire efficace pourront permettre par la suite d'effectuer le processus inverse, soit de simuler un verre antérieurement à sa synthèse, et ainsi de valider les prédictions.

Dans un premier temps, la transition vitreuse sera présentée en s'attardant sur le cas des verres organiques. Bien qu'il existe plusieurs théories pour expliquer un tel phénomène, la théorie du volume libre permet de rendre compte des observations autant expérimentales que par simulation au sein des verres moléculaires faisant l'objet de cette étude. Les composés étudiés dans cette étude seront présentés et une mise à jour des travaux expérimentaux réalisés jusqu'à la rédaction de ce manuscrit sera alors exposée.

Il sera ensuite question du volet simulation. C'est alors que les concepts essentiels à la compréhension de la simulation atomistique seront exposés. C'est aussi dans ce chapitre que sera décrite la méthode utilisée pour procéder à la dynamique moléculaire. La méthode employée comporte quatre étapes :

- Génération des cellules de simulation
- Minimisation de l'énergie et sélection des configurations
- Recuit simulé
- Équilibrage mécanique

Le troisième chapitre abordera la manière de déterminer la T_g à partir des trajectoires obtenues à partir de simulation de dynamique moléculaire. Il sera également question dans ce chapitre des considérations moléculaires qui expliquent la plage importante de valeurs de T_g observées à l'intérieur de l'ensemble des verres étudiés.

CHAPITRE 1

TRANSITION VITREUSE DE VERRES ORGANIQUES

1.1 Introduction

La matière à l'état solide peut se présenter sous plusieurs formes, mais deux sont plus couramment rencontrées: la forme cristalline et la forme amorphe. La phase cristalline représente la forme ordonnée de la matière, tandis que la phase amorphe représente la phase désordonnée. Il est possible d'atteindre l'état vitreux avec n'importe quel liquide si le refroidissement est assez rapide. L'état amorphe survient lorsque le temps de relaxation associé à l'état cristallin est plus long que le temps de mesure de l'expérience. Plutôt que de cristalliser, la viscosité du liquide augmente jusqu'à ce que la structure fige, ce qui résulte en un changement du coefficient de dilatation thermique. Ce changement est nommé transition vitreuse et se définit par une température associée à ce changement de coefficient appelée température de transition vitreuse. La T_g a longtemps été associée à la température à laquelle la viscosité atteint 10^{13} Poises.

Il existe différentes techniques expérimentales pour déterminer la T_g d'un composé. La méthode la plus courante est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais pour *Differential Scanning Calorimetry*) (6), mais il est aussi possible de l'évaluer par résonance magnétique nucléaire (RMN) (17), ainsi que par des méthodes spectroscopique telles que la diffusion des neutrons (18, 19), de la lumière (20) et des rayons X inélastiques (21). La dilatométrie est une technique plus ancienne également utilisée pour déterminer la T_g (22). Dans cette dernière méthode, le volume spécifique, l'inverse de la densité, est porté en graphique en fonction de la température tel que présenté à la Figure 1. Le coefficient d'expansion thermique est constant dans le domaine vitreux et en va de même dans le domaine caoutchoutique. La T_g correspond à l'intersection de ces deux droites.

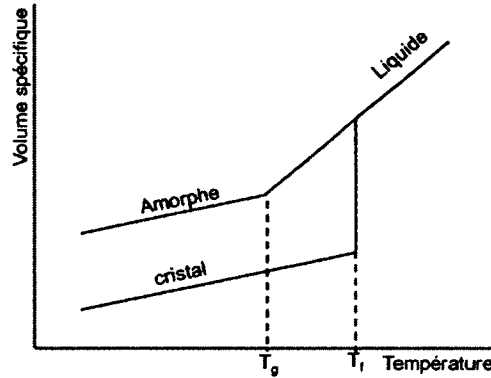


Figure 1. Représentation de la variation du volume spécifique en fonction de la température pour un composé cristallin et un composé amorphe.

1.2 Modèles de la transition vitreuse

La transition vitreuse est un phénomène connu depuis des siècles qui, malgré toutes les avancées scientifiques pour tenter de la comprendre, demeure un mystère sur de nombreux plans. Au fil des années, les théories visant à expliquer les origines de cette transition de phases ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique, notamment au niveau de l'ordre de transition. L'absence d'équilibre thermodynamique au voisinage de la T_g tend à démontrer qu'il ne s'agit pas d'une transition de deuxième ordre, cependant le comportement ne correspond pas non plus à une transition de premier ordre. Étant donné que la T_g est influencée par la vitesse de refroidissement, certaines théories considèrent la transition vitreuse comme un phénomène purement cinétique. Parmi les principales théories élaborées, on compte la théorie du volume libre, la théorie de Gibbs-DiMarzio (23), la théorie d'Adam-Gibbs (24), le modèle des couplages (25) et la théorie de couplage des modes (*Model Coupling Theory*), mieux connu sous le nom de MCT (26).

La théorie du volume libre explique bien avec les observations faites au niveau des verres moléculaires. Elle servira de référence dans cet ouvrage. Cette théorie provient

de la dilatation thermique qui diffère selon l'état de la matière et qui se comporte de façon particulière dans les composés capables d'atteindre l'état vitreux. Dans le cas des solides cristallins, le coefficient d'expansion thermique demeure constant jusqu'à la fusion, tandis que dans le cas des solides amorphes, ce coefficient augmente au-dessus de la T_g . L'expansion thermique est due au mouvement thermique des molécules et à la formation de sites vacants. Cette théorie a été élaborée par Cohen et Turnbull (27, 28), puis justifiée pour les polymères par Cohen et Grest (29) et indique que la mobilité microscopique est régie par la présence de sites vacants. En abaissant la température, le volume libre décroît dû à un réarrangement des voisins. À une température donnée, ce réarrangement se traduit par un déplacement des molécules et des trous tel qu'illustré à la Figure 2.

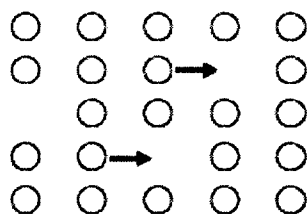


Figure 2. Représentation du modèle du volume libre.

Le volume libre représente l'ensemble des trous et des mouvements qui leur sont associés dans le système. La distribution et la taille des sites vacants sont proportionnelles à la température. Le réarrangement est aussi relié à la viscosité du composé étudié. À la T_g , la viscosité est telle que le volume libre n'est plus suffisant pour permettre la mobilité des molécules, ce qui les rend quasi statiques. Il existe un volume libre critique permettant le réarrangement des molécules et des trous. Selon cette théorie, la transition vitreuse est définie par une valeur de volume libre universelle (Figure 3). La variation du volume libre peut être décrite en fonction de la T_g par l'équation 1.1 (30).

$$f = f_0 + \alpha_f(T - T_g) \quad [1.1]$$

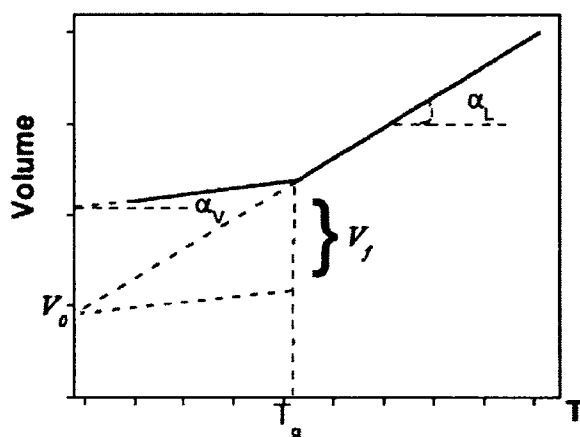


Figure 3. Évolution thermique du volume libre. V_f représente le volume libre critique, α_v et α_L sont associés aux coefficients d'expansion thermique de l'état vitreux et caoutchouteux.

1.3 Les facteurs influençant la T_g

Plusieurs groupes de recherche se sont penchés sur les structures moléculaires des molécules donnant accès à l'état vitreux afin de déterminer une relation entre celles-ci et la T_g . De ces recherches, certains guides ou lignes directrices ont été proposés pour le développement de nouveaux verres (31). Tous les facteurs développés dans cet article indiquent que l'arrangement des molécules tentent de promouvoir l'état vitreux. Premièrement, il faut limiter, voire éliminer la planarité des molécules. La non-planarité, seule, ne peut garantir la formation de verres. Pour augmenter les chances de formation de verres, il faut favoriser des composés ayant accès à plusieurs conformères d'énergie similaire et donnant lieu à une faible symétrie de la molécule. L'intégration de substituants créant de l'encombrement stérique contribue de la même façon que la planarité limitée à l'accessibilité à une phase amorphe. Ils limitent l'arrangement des molécules menant à la cristallisation en créant plutôt de petits agrégats présentant un

volume libre élevé. La synthèse de molécules portant de longues chaînes et un poids moléculaire élevé favorisent la stabilisation de la phase en plus de promouvoir l'accès à l'état solide amorphe. La T_g peut être modulée par l'insertion de groupements rigides. Un dernier facteur qui est généralement considéré favorable à la formation de verres est la limitation des interactions intermoléculaires comme les ponts hydrogène qui favorisent l'arrangement des molécules (32).

1.4 Les verres moléculaires

En faisant appel à une vitesse de refroidissement suffisamment rapide, la trempe, il devrait être possible d'atteindre l'état vitreux avec n'importe quel composé. Expérimentalement, la trempe s'effectue souvent en plongeant le liquide dans l'azote liquide. Lorsqu'il est question de verres moléculaires, on parle généralement de composés ayant accès à l'état vitreux à des vitesses de refroidissement n'excédant pas 10 K/min.

1.5 Les verres organiques à base de triazines

1.5.1 Verres de Fink et al.

La première utilisation du groupe triazine dans un verre organique a eu lieu au cours d'une recherche touchant les diodes émettrices de lumière réalisée par Fink et al (33) visant à résoudre un problème lié aux matériaux électroluminescents de l'époque. La plupart des matériaux présentant cette propriété sont basés sur la création et le déplacement de sites vacants d'électrons. Le problème engendré est la recombinaison des charges qui se fait au niveau de la cathode, rendant inactif l'exciton créé. L'introduction d'une couche de matériaux visant à bloquer les trous et favorisant le transport d'électrons entre la cathode et la phase organique permet une augmentation de l'efficacité et de la durée de vie du dispositif. Les dérivés de triazines alors étudiés

devaient présenter une T_g élevée et visait à remplacer le 1,3,4-oxadiazole, le 1,2,4-triazole et le 1,4-quinoxaline. Deux dérivés 2,4-diaryle-1,3,5-triazine ont été liés à différents bisphénols et des verres possédant des T_g variant de 106 à 144 °C et stables thermiquement jusqu'à au moins 380 °C (Figure 4 et Tableau 1) ont été obtenus.

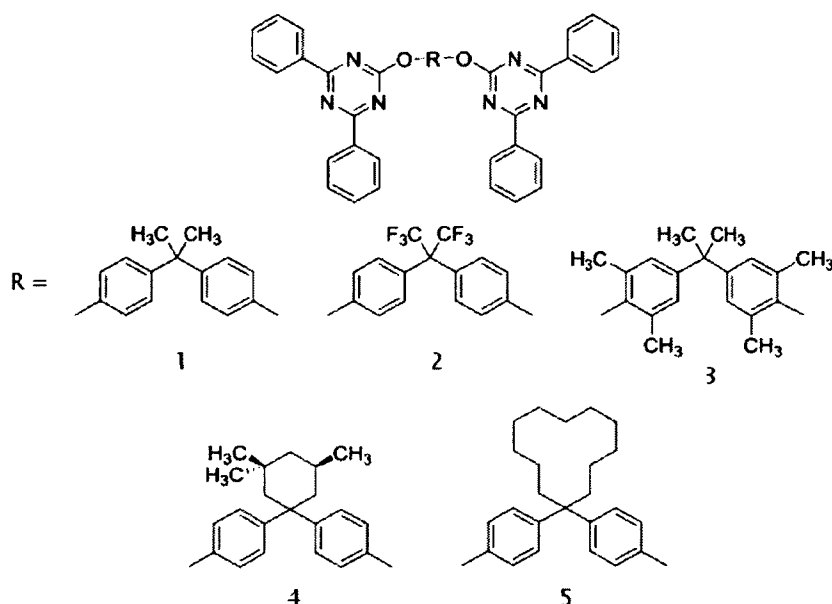


Figure 4. Dérivés de triazine de Fink et al. (33).

Tableau 1. T_g des verres moléculaires de Fink et al. (33).

Composé	T_g (K)
1	379
2	388
3	412
4	406
5	417

1.5.2 Les verres de Lebel et al.

À partir de 2006, une série d'études ont été publiées par Lebel *et al.* portant sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique de verres moléculaires à partir d'un noyau triazine. Une première série de composés comportant différents groupes aryles a été synthétisée (Figure 5, 1a-e). Toutefois aucun dérivé n'a conduit à la formation d'un

verre à l'exception du composé 1e. L'introduction du groupement 3,5-diméthylphénylamine, communément appelé mexylamine, s'est présentée comme une voie ayant du potentiel dans la conception de verres organique.

Une seconde série de dérivés a été synthétisée afin de vérifier si la présence de deux groupements mexylamines permet le passage à l'état amorphe (Figure 5, 2a-e). Il a été alors démontré qu'un seul mexylamine suffisait pour obtenir un composé amorphe. Dans cette étude, seulement un groupement a été changé. Le groupement fonctionnel a fait l'objet d'une étude spécifique où il a été démontré qu'il est déterminant dans la l'atteinte ou non de la phase amorphe ainsi que dans la valeur de T_g tel que présenté à la Figure 6 (34). L'accroissement de la chaîne de deux à quatre carbones cause un abaissement de la T_g .

Enfin, une troisième série a été étudiée afin de vérifier si les amines permettent, grâce à la présence d'interactions intermoléculaires spécifiques, les ponts hydrogène, de mener à la formation de verres. Le composé 3a, comportant deux mexylamines et une fonction éther a montré une T_g de 58 °C. L'introduction d'une troisième amine pouvant contribuer à la formation de ponts hydrogène a permis d'augmenter considérablement la T_g , la faisant grimper à 94 °C. Cet élément porte à croire qu'il y a effectivement formation de ponts hydrogène, expliquant ainsi la T_g élevée du composé 3b. Afin de valider cette hypothèse, le composé 3c a été synthétisé. Ce dernier dérivé ne présente aucune possibilité de liaison hydrogène. Tel qu'attendu, le composé n'a pas formé de verre, renforçant l'argument voulant que l'augmentation des interactions intermoléculaires favorise la formation de verres. Cet argument va à l'encontre des guides proposés pour le développement des verres moléculaires (1).

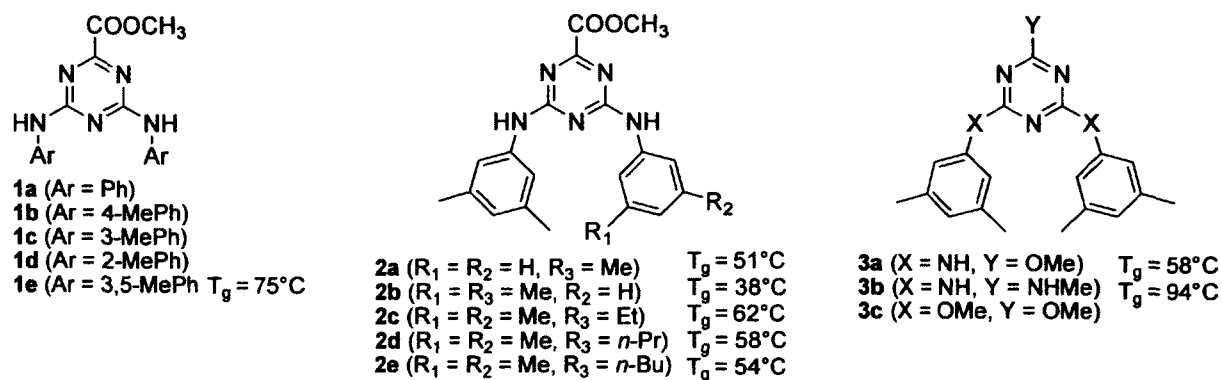


Figure 5. Dérivés de triazine publiés par Lebel *et al.*(16)

La Figure 6 présente une liste exhaustive de l'effet du groupement fonctionnel sur la T_g de dérivés comportant deux groupements mexylamines. La présence d'une température de cristallisation (T_c) révèle de l'information sur la stabilité thermique de l'état amorphe. Il est intéressant de remarquer que ce ne sont pas tous les composés qui ont pu être cristallisés. Cette étude présente également l'effet de la chaîne sur la valeur obtenue de T_g pour les différents groupes fonctionnels.

Compound	R	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	Ref.	Compound	R	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	Ref.
15	-H	—	—	251 (dec)		10g	-NMe ₂	65	101	181	
6	-Cl	—	—	191	14	10h	-NEt ₂	57	79	174	
5	-CO ₂ H	—	—	143 (dec)	16	10i	-NPr ₂	40	81	149	
2a	-CO ₂ Me	75	—	—	16	10j	-NBu ₂	26	—	119	
2b	-CO ₂ Et	62	—	—	14	10k	-N ^t Bu ₂	45	—	—	
2c	-CO ₂ Pr	58	—	—	14	10l	-Pyrrolidinyl	72	—	180	
7a	-CO ₂ Pr	57	—	164		10m	-Piperidinyl	67	—	165	
2d	-CO ₂ Bu	54	—	—	14	10n	-Morpholinyl	72	—	165	
7b	-CO ₂ ^t Bu	51	—	152		10o	-NHMe ₂	—	—	327 (dec)	
7c	-CO ₂ C ₆ H ₁₃	41	117	138		11a	-OH	—	—	>350 (dec)	
7d	-CO ₂ C ₆ H ₁₇	34	—	122		3	-OMe	58	—	168	14 (54 $^\circ\text{C}$)
8a	-CONH ₂	—	—	285 (dec)		11b	-OEt	53	—	188	
8b	-CONHMe	84	—	—		11c	-OPr	49	—	161	
8c	-CONHEt	76	—	—		11d	-OPr	63	—	—	
8d	-CONHPr	63	—	—		11e	-OBu	43	—	124	
8e	-CONH ^t Pr	78	—	—		11f	-O ^t Bu	52	—	—	
8f	-CONHBu	59	112	170		12	-SH	—	—	286 (dec)	
8g	-CONH ^t Bu	72	—	173		13	-SMe	54	—	159	
9	-CH ₂ OH	59	—	—		14a	-Me	59	103	168	
10a	-NH ₂	97	—	203		14b	-Et	41	—	135	
4	-NHMe	94	—	—	14	14c	-Pr	39	—	135	
10b	-NHEt	85	—	—		14d	- ^t Pr	43	—	—	
10c	-NHPr	80	—	—		14e	-Bu	31	—	105	
10d	-NHPr	94	—	—		14f	- ^t Bu	38	—	—	
10e	-NHBu	65	—	162		15	-CH ₂ Cl	44	—	—	
10f	-NH ^t Bu	83	—	—							

Figure 6. Influence du groupement fonctionnel sur la T_g de dérivés de 3,5-dimexyltriazines. Caractérisation par DSC à une vitesse de refroidissement de 5 $^\circ\text{K/min}$ (34).

Étant donné qu'il est très difficile, voire impossible de déterminer avec certitude la disposition des molécules dans l'état amorphe, certains verres ont été cristallisés afin d'étudier la façon dont s'organise les molécules de cette famille (35). Il a été noté que dans le cristal, les ponts hydrogène sont bien identifiés. Afin de renforcer l'argument des ponts hydrogène comme facteur déterminant dans la formation de verres à base de triazine, la spectroscopie infrarouge (FTIR) à température variable a été employée. En prenant des spectres à différentes températures, il a été permis de voir la variation de N-H libres qui apparaît à un nombre d'onde aux alentours de 3379 cm^{-1} aux dépens de la fraction de N-H liés qui, quant à elle, montre une bande à 3273 cm^{-1} (35, 36). Un exemple de l'observation permise par cette méthode est présenté à la Figure 7. Ce spectre tend à prouver qu'il y a présence de ponts hydrogène dans le composé 3a à basse température. L'augmentation de température brise les ponts hydrogène, augmentant ainsi l'intensité du pic correspondant au bris des ponts N-H.

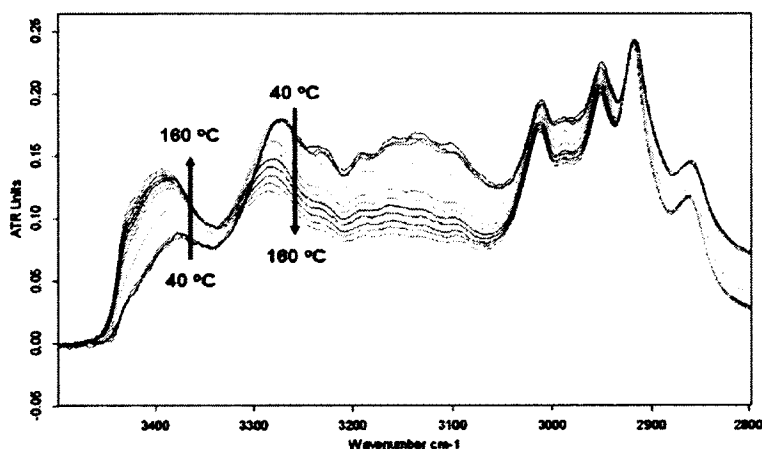


Figure 7. Région de $3500\text{ à }2700\text{ cm}^{-1}$ du spectre FTIR d'un échantillon amorphe du composé 3 présenté à la Figure 6 (36).

La Figure 8 montre que pour un échantillon initialement amorphe soumis à une montée de température, le ratio N-H libres/N-H liés demeure quasi inchangé jusqu'à 60 °C , soit

autour de la valeur de T_g . Toujours pour l'échantillon amorphe, à des températures au-delà de la T_g , la variation du ratio semble linéaire.

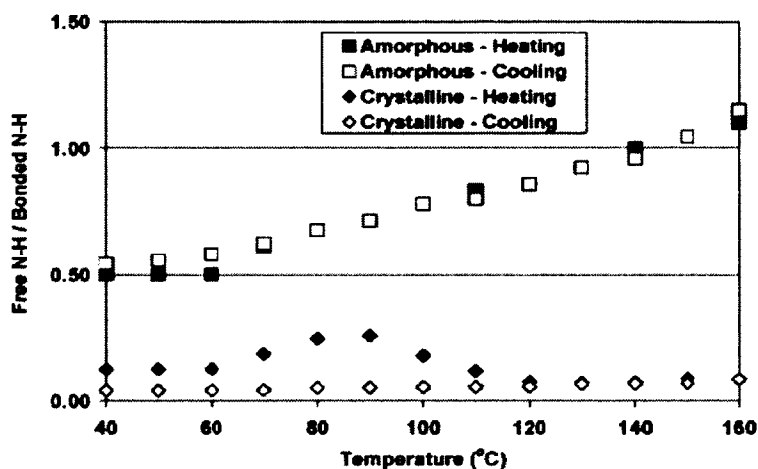


Figure 8. Ratio des N-H libres vs. N-H liés issus de spectres FTIR d'échantillons amorphes et cristallin du composé 3 de la Figure 6 en fonction de la température. Les hauteurs relatives ont été considérées (35).

Cette famille de molécules représente un sujet d'étude intéressant puisqu'elle contrevient à la plupart des lignes directrices émises dans le développement de verres organiques possédant des valeurs élevées de T_g . Les dérivés de triazine ne sont pas tout à fait planaires, mais ne sont pas globuleux non plus. Les chaînes sont relativement courtes. Néanmoins, les molécules présentent plusieurs conformations accessibles bien qu'elles ne semblent pas être observées dans le cristal.

1.6 Composés modèles

Une série de quatorze dérivés a été sélectionnée pour la présente étude. Il s'agit des dérivés étudiés par rhéologie et FTIR que dans l'article de Plante et al (36). Toutes les

molécules présentent deux mexylamines. Seule l'influence du groupement fonctionnel sera étudiée. Les molécules modèles sont présentées dans la Figure 9. Elles ont été choisies parce qu'elles présentent plusieurs particularités et peuvent être comparées de plusieurs manières. Ainsi, lorsqu'on observe les composés 9a à 9f, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle pourra être vérifié. Dans le cas des composés 1, 2 et 5, c'est le groupement en position β de la triazine qui diffère, tandis que les composés 1, 3 et 4 peuvent être comparés en fonction du groupement en position α de la triazine. Le composé 6 représente une molécule exhibant de l'encombrement stérique. Les dérivés 7 et 8 possèdent des groupements fonctionnels plus volumineux que les composés 1 à 5 et présentent des sites supplémentaires pour la formation de ponts hydrogène.

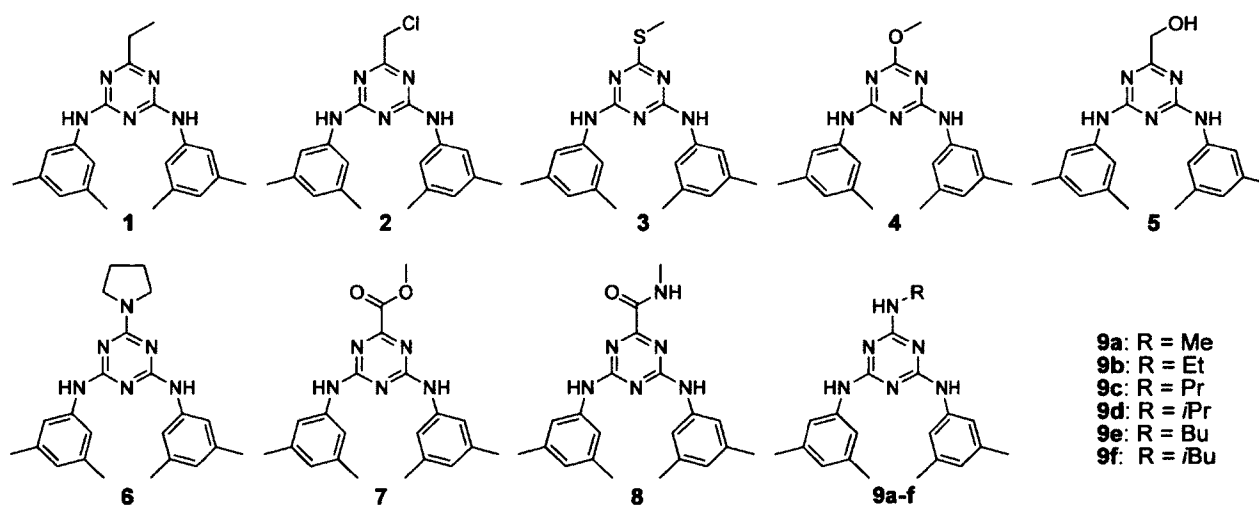


Figure 9. Dérivés de triazine choisis pour la détermination de la T_g par simulation atomistique.

CHAPITRE 2

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

2.1 Introduction

Avec l'accroissement important de la puissance des ordinateurs au cours des dernières décennies, et le développement d'algorithmes performants, une nouvelle branche de la science, la simulation assistée par ordinateur, a vu le jour et s'est révélée de prime importance dans tous les secteurs scientifiques, dont la chimie. Elle a plusieurs domaines d'applications. Elle peut servir à visualiser la structure moléculaire tridimensionnelle, comme elle peut permettre de calculer des propriétés d'un système complexe. Selon l'échelle de temps et de longueur étudiées, différents paramètres seront observés et les méthodes employées pour faire ressortir ces paramètres diffèrent.

Le niveau de détails observables dépend de l'échelle utilisée. Au niveau atomique, il y a deux niveaux d'approximation, selon la considération explicite ou non des électrons dans le système étudié. Lorsque l'effet des électrons est important, une méthode quantique (*ab initio*, DFT, etc.) est préconisée. Cette méthode repose sur la recherche d'une solution approximée à la résolution de l'équation de Schrödinger et représente les considérations électroniques d'un système. Elle correspond à la plus petite échelle de temps et de longueur lorsqu'il est question d'approche multi-échelles en simulation. En contrepartie, lorsque le paramètre étudié est le mouvement des atomes, les méthodes empiriques ont fait leurs preuves. On retrouve des méthodes intermédiaires où la mécanique quantique calcule les charges partielles à chaque itération d'une dynamique dirigée par la mécanique classique. Vu l'ampleur de la tâche à accomplir, ces méthodes s'appliquent à des systèmes comportant quelques dizaines d'atomes au plus. La

dynamique moléculaire (DM) fait partie de la seconde catégorie. La DM représente un échelon supérieur d'approximation par rapport aux méthodes quantiques.

À des échelles supérieures, on trouve la méthode «*coarse-grained*». Sa finalité est de réduire le nombre de degrés de liberté en regroupant un certain nombre d'atomes en une seule particule, telle que la simulation « dissipative de particules » (DPD). L'augmentation de l'échelle entraîne l'augmentation d'approximations afin de maintenir un temps de calcul acceptable parce le temps dédié au calcul est un facteur limitant l'utilisation d'une méthode.

Bien que la DM existe depuis les années 50, ce n'est qu'à la suite des travaux de Verlet (37) sur la simulation de fluides classiques en 1967 que les bases de la DM utilisées aujourd'hui ont été établies. Son algorithme permet d'intégrer efficacement l'équation de Newton, permettant de faire bouger les atomes avec le minimum d'erreurs de calculs, et une prospection de l'espace temporel couvert plus important.

C'est dans ce second chapitre que sera abordée la méthode utilisée pour simuler les verres moléculaires. Il sera d'abord question des concepts de base de la DM, puis des détails de la méthode appliquée aux verres.

2.2 Concepts de la dynamique moléculaire

Le but de la dynamique moléculaire est de permettre aux atomes de se mouvoir dans le temps. Au départ, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de s'affranchir d'un traitement quantique long et laborieux des phénomènes électroniques. Les électrons, étant très légers, se déplacent rapidement par rapport au noyau, ils ne sont donc pas ou très peu influencés par le mouvement du noyau, ce qui permet de considérer seulement les noyaux dans le calcul de la trajectoire. Toute la contribution électronique est moyennée, et se retrouve sous la forme d'équations et de paramètres empiriques

s'inscrivant dans ce que l'on dénomme le champ de forces. Celui-ci doit donc décrire toutes les interactions entre les différents atomes et molécules.

Le mouvement des noyaux obéit aux lois de la mécanique classique, qui peut être régie par l'équation de Newton (équation 2.1). Cette équation décrit toutefois le mouvement de manière continue. Le principe de la DM est alors de rendre cette équation discrète (Δt).

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad [2.1]$$

Les forces F_i appliquées sur les particules i de masse m_i sont calculées à différents moments t imposés par le pas d'intégration Δt . Il est ainsi possible de déduire à chaque pas la nouvelle position et vitesse des particules conduisant à une nouvelle position atomique. L'algorithme le plus souvent employé pour intégrer les équations de mouvement est celui élaboré par Verlet (équation 2.2) (37). Il permet des incréments temporels de 1 femtoseconde (fs), ce qui représente un intervalle adéquat pour simuler le comportement moléculaire, puisqu'il correspond au dixième du mouvement le plus rapide dans une molécule, soit la vibration carbone-hydrogène. La surface d'énergie potentielle est ainsi correctement représentée.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{r}(t) + O(\Delta t^4) \quad [2.2]$$

L'algorithme de Verlet n'utilise pas de vitesses explicites. Afin de contrer cette limitation, l'algorithme de Verlet-*leapfrog* (saut de mouton) (équation 2.3 et 2.4) (38) est employé.

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \ddot{r}(t) \quad [2.3]$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad [2.4]$$

Les vitesses sont d'abord calculées au temps demi-entier ($t + \frac{1}{2}\Delta t$), puis servent à calculer les positions, r , au temps entier ($t + \Delta t$), de façon à ce que les vitesses et les positions s'alternent, d'où le nom. L'accélération $\ddot{r}(t)$ est calculée à partir des forces exercées sur chaque atome lors de la dynamique. Ces forces sont décrites dans le champ de forces.

2.3 Champs de forces

En simulation atomistique, toutes les interactions se trouvent représentées par ce que l'on dénomme habituellement champ de forces. Les champs de forces ont été développés pour décrire le comportement d'un système à l'aide de la mécanique classique. Son utilisation permet de s'affranchir du traitement long et laborieux de l'énergie électronique permettant ainsi la prise en compte d'un grand nombre d'atomes et des temps de simulation plus longs. Le premier à avoir eu l'idée des champs de forces est Hendrickson dans les années 60 (39). L'énergie potentielle est exprimée comme une fonction analytique simple des coordonnées spatiales des noyaux réduits à des masses ponctuelles, affectées, de charges électriques partielles. La méthode des champs de forces utilise le fait qu'il existe des résultats quasi constants sur certains termes (comme $V_{\text{intramoléculaire}}$, $V_{\text{intermoléculaire}}$) lorsque ces derniers ne sont soumis à aucune contrainte et se situent dans un environnement comparable. On peut donc conserver un résultat général et le réutiliser en le corrigeant en fonction du milieu dans lequel se trouve le système traité. Pour illustrer ces propos, on peut citer le cas de la longueur des liaisons carbone-hydrogène, qui varie peu en fonction des molécules dans lesquelles on la rencontre. Cette capacité est appelée transférabilité et est due à l'homogénéité du type d'interactions que l'on retrouve parmi les composés organiques.

Étant donné que la qualité du champ de forces, principalement par sa représentation adéquate des interactions, est décisive dans la validité des résultats. Le développement des champs de forces est une branche à part de la simulation, et est en perpétuelle

évolution. Il existe principalement deux générations de champs de forces. La première génération ne contient que des termes harmoniques, tandis que les champs de forces de deuxième génération contiennent également des termes croisés (anharmoniques). Dans la première catégorie, on retrouve les champs de forces OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) (40-42), AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) (43, 44) et CHARMM (*Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*) (45, 46). La seconde catégorie est composée, entre autres, de la famille des cff (*Consistent Force Field*) tels que cff93 (47) et pcff (*Polymer Consistent Force Field*) (48) et COMPASS© (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*) (49).

Un champ de forces est défini par trois éléments. Le premier est le type d'atomes reconnus et leurs masses associées. Il s'agit d'atomes ou de pseudo atomes, ou encore appelés atomes unifiés. Les champs de forces distinguent les atomes d'un même élément chimique selon son environnement local dans une molécule.

Le second élément est la charge partielle que porte chaque atome. Elle est assignée à chaque type d'atomes de centre de charge, qui tient compte de l'environnement chimique. Elles peuvent être positives ou négatives. Elles représentent la distribution de la densité électronique du système réel.

Le troisième élément concerne la forme fonctionnelle qui peut varier d'un champ de forces à l'autre. De manière générale, l'expression de l'énergie potentielle qui décrit les interactions intramoléculaires et intermoléculaires, se divise en deux composantes. La composante intramoléculaire exprime les interactions entre les atomes liés par des liaisons covalentes. Il dépend des coordonnées internes de la molécule et de l'environnement chimique atomique. Il est la somme de termes dits de valence et de termes «croisés»; cette dernière contribution n'intervient que dans le cas de champs de forces de deuxième génération. Les termes de valence prennent en compte les énergies associées à divers modes de déformation de la géométrie moléculaire : élongation des liaisons, variation des angles entre trois atomes consécutifs et des

angles dièdres définis par quatre atomes consécutifs. La composante intermoléculaire quant à elle, exprime la somme des interactions coulombiennes, des interactions non liantes de types Van der Waals, électrostatiques ou les liaisons hydrogène. Les ponts hydrogène ne sont pas toujours décrits explicitement dans les champs de forces. Dans le cas de *pcff*, ils sont inclus dans le terme d'énergie de Van der Waals. L'énergie potentielle est représentée par l'équation composée par la somme de 13 termes tel que présentée ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \underbrace{\sum_b [K_1(b-b_0)^2 + K_2(b-b_0)^3 + K_3(b-b_0)^4]}_{(1)} + \underbrace{\sum_\theta [H_1(\theta-\theta_0)^2 + H_2(\theta-\theta_0)^3 + H_3(\theta-\theta_0)^4]}_{(2)} \\
 & + \underbrace{\sum_\phi [V_1[1-\cos(\phi-\phi_0^0)] + V_2[1-\cos(\phi-\phi_0^0)] + V_3[1-\cos(\phi-\phi_0^0)]]}_{(3)} + \underbrace{\sum_i \kappa_i x^2}_{(4)} + \underbrace{\sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0)}_{(5)} \\
 & + \underbrace{\sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)}_{(6)} + \underbrace{\sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(\theta'-\theta'_0)}_{(7)} + \underbrace{\sum_b \sum_{b'} (b-b_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]}_{(8)} \\
 & + \underbrace{\sum_b \sum_{b'} (b'-b'_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]}_{(9)} + \underbrace{\sum_\theta \sum_{\theta'} (\theta-\theta_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]}_{(10)} \\
 & + \underbrace{\sum_\phi \sum_{\theta'} \sum_{\theta''} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)}_{(11)} + \underbrace{\sum_{b,j} \frac{qq_j}{\epsilon r_{bj}}}_{(12)} + \underbrace{\sum [(A_{ij}/r_{ij})^9 - (B_{ij}/r_{ij})^6]}_{(13)}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Les termes de 1 à 4 tendent à représenter la connectivité et la flexibilité de la molécule. Pour les interactions entre les liaisons covalentes (terme 1) et pour les déformations angulaires (terme 2), on emploie des polynômes. Pour les termes de torsions, on utilise les trois premiers termes d'une expansion de Taylor. Le terme 4 est celui défini par Wilson *et al.* en 1980, et représente les mouvements hors-du-plan d'un système planaire. Les termes de 5 à 11 sont les termes croisés dont la présence a pour principale finalité d'augmenter la transférabilité du champ de forces, et de mieux simuler les spectres infrarouges. Les termes 12 et 13 permettent respectivement de simuler l'effet des interactions coulombiennes et celles de Van der Waals, c'est-à-dire les interactions intermoléculaires.

Il existe différents champs de forces en fonction des paramètres assignés dans les trois paramètres cités précédemment, soient le type d'atome étudié, les charges partielles ainsi que les formes fonctionnelles. Le champ de forces utilisé est de type *cff* pour *Consistent Force Field* et a été développé en vue d'applications en chimie moléculaire organique, y compris les polymères. Le champ de forces utilisé pour la simulation des verres organiques est *pcff* pour *Polymer Consistent Force Field*.

2.4 Méthode

La méthode employée pour simuler les verres organiques a été développée au sein du laboratoire du Professeur Soldera pour l'étude de polymères vinyliques (14). Le transfert de la méthode développée pour la simulation des polymères aux verres organiques représente en soi un défi non trivial. La procédure sera décrite en prenant soin de spécifier les modifications requises pour l'application à la simulation des verres.

2.4.1 Génération des configurations pour la simulation atomistique

La première étape consiste à créer une cellule périodique ou cellule de simulation dans laquelle se retrouve un certain nombre de molécules en utilisant les conditions aux limites périodiques. Pour tenter de représenter au mieux l'état amorphe, les molécules sont insérées de manière aléatoire dans une cellule utilisant la méthode Monte Carlo. La taille de la cellule de simulation est importante à plusieurs niveaux et est déterminée par le nombre de molécules injectées dans la cellule. En effet, le nombre de molécules nous donne accès à la masse, et comme nous indiquons une densité de départ, le volume de la cellule cubique de simulation est directement déduit. Étant donné que la simulation utilise les limites périodiques, une distance de troncature est utilisée, car sinon les interactions à longue portée se répèteraient de cellule en cellule, et fausseraient les résultats. Ce problème devient plus important si le nombre de molécules est trop faible: la cellule sera trop petite et un atome ressentira son propre

effet venant des cellules avoisinantes. À l'inverse, si la cellule est très grande, c'est le temps de calcul qui sera augmenté de façon considérable. Il a été considéré que 40 molécules des verres étudiés mènent à un volume de cellule acceptable, soient des arêtes d'environ 27 Å. Dans le cas des polymères, une dimension semblable est recherchée. Dans ce cas, ce sont le nombre de chaînes et le nombre d'unités de répétition qui sont considérés. Par la suite, 50 configurations, soit 50 cellules comprenant chacune 40 molécules, sont générées, et ce pour chacun des verres. La construction des cellules est réalisée à 298 K par l'intermédiaire de l'application Amorphous_Cell© contenue dans le programme Material Studio (MS). La densité initiale imposée au système est de 1.0 g/cm³. La densité expérimentale varie entre 1.1 et 1.2 g/cm³. La densité imposée, étant proche de la valeur expérimentale, peut être utilisée comme densité de départ. Les cellules sont construites en tenant compte des interactions à l'aide du champ de forces *pcff* sans se soucier des paramètres propres aux molécules étudiées.

2.4.2 Sélection des structures

Une fois que les 50 configurations ont été générées, il faut minimiser l'énergie afin de sélectionner les configurations qui passeront à l'étape suivante. Lors de la minimisation, la méthode «*smart minimizer*» du programme MS est utilisée, c'est-à-dire une combinaison successive de la technique SD (*Steepest Descent*), CG (*Conjugated Gradient*) et Newton-Raphson.

La première étape est la méthode de la pente abrupte (*Steepest Descent*). En considérant la pente d'une fonction, son minimum peut être obtenu. Plus nous sommes loin du minimum, plus il va être atteint rapidement. Cette méthode est donc utilisée au début du processus de minimisation d'énergie. Son autre avantage est une économie de temps de calcul puisqu'on calcule uniquement la pente. La seconde étape est la méthode du gradient conjugué (*Conjugate Gradient*). Cette méthode prend en compte le calcul de pente effectué lors de la précédente étape. C'est donc une manière de

considérer la courbure de la surface d'énergie sans calculer la dérivée seconde de la fonction qui consomme énormément de temps de calcul. La dernière étape du processus de minimisation est la méthode aux dérivées secondes (méthode Newton-Raphson). Cette méthode consiste à calculer les dérivées secondes de la surface d'énergie. Elle est très coûteuse en temps de calcul. Toutefois, compte tenu de l'excellente précision qu'elle apporte au niveau de la courbure, elle est utilisée lors de la dernière étape du processus de minimisation d'énergie. Cette méthode est difficilement gérable pour de gros systèmes. Dans le cas des verres et des polymères, cette étape est remplacée par une autre étape de gradient conjugué tout en conservant le critère de convergence de cette dernière étape.

Suite à la minimisation d'énergie des 50 configurations d'une même molécule, les huit configurations présentant les énergies potentielles les plus basses sont sélectionnées. Ce nombre est considéré comme suffisant pour représenter au mieux l'espace des configurations. Il est certain que d'un point de vue statistique, un plus grand nombre de configurations couvrirait mieux l'espace des phases, mais dû à la structure de Mammouth, le super ordinateur sur lequel les simulations ont été faites ainsi que la quantité de ressources informatiques disponibles, le nombre de configurations étudiées a dû être limité à huit. Les simulations de dynamique moléculaire s'effectuent sur ces huit configurations les plus stables énergétiquement.

2.4.3 Dynamique moléculaire

Une fois que les cellules sont créées et leur énergie est minimisée, vient l'étape de la dynamique moléculaire où on procède à un processus de chauffage-refroidissement que l'on peut assimiler à un recuit simulé. L'objectif de cette procédure est de tenter d'effacer l'histoire du système lors du chauffage, et d'éliminer toute tension endémique à la génération des configurations. La simulation de dynamique moléculaire consiste à construire les trajectoires temporelles pour chacun des atomes du système. La dynamique moléculaire est réalisée dans l'ensemble NPT (c'est-à-dire que le nombre

de particules, la pression ainsi que la température sont maintenus constants). La pression et la température sont maintenues constantes respectivement à l'aide du barostat et du thermostat développés par Berendsen. Les interactions non-liantes ont été calculées à l'aide de la sommation d'Ewald qui tient compte des effets à longue portée (11). La distance de troncature employée est de 10 Å.

Dans le champ de forces *pcff*, certains paramètres présents dans les composés étudiés ne sont pas connus. Il a donc fallu les déterminer. Ces paramètres associés aux liaisons, aux angles, aux angles dièdres, ainsi qu'au terme hors-plan doivent au mieux représenter les données expérimentales. Il est important de noter qu'après avoir paramétré un terme, s'il est récurrent à d'autres molécules, les mêmes paramètres sont réutilisés.

Tableau 2. Signification des types d'atomes dans le champ de forces *pcff*.

Type	Signification
c1	carbone sp3 lié à 1H et 3 atomes lourds
c2	carbone sp3 lié à 2H et 2 atomes lourds
c3	carbone sp3 lié à 3H et 1 atome lourd
c_1	carbone du carbonyle dans un acide, un ester ou un amide
cl	chlorure
cp	carbone sp2 aromatique
hc	hydrogène lié à un carbone
hn	hydrogène lié à un azote
ho	hydrogène lié à un oxygène
n_2	azote dans un uréthane
nb	azote sp2 sur une amine aromatique
np	azote sp2 dans un cycle à 5 ou 6 membres
o_1	oxygène d'un carbonyle
o_2	oxygène d'un ester
oc	oxygène sp3 dans un éther ou un acétal
oh	oxygène lié à un hydrogène
sc	soufre sp3 dans un groupement méthionine (C-S-C)

En ce qui a trait aux liaisons, les paramètres ont été déterminés en utilisant la méthode DFT, B3LYP/6-31G(d,p), dans le logiciel Gaussian09 (50). Nous avons comparé notre approche avec des liaisons similaires déjà implémentées dans le champ de forces. L'équation du champ de forces associée à l'énergie d'élongation est donnée par l'équation 2.6. Les liaisons nécessitant de nouveaux paramètres sont présentées dans le tableau 2.2.

$$E = K_2(R - R_0)^2 + K_3(R - R_0)^3 + K_4(R - R_0)^4 \quad [2.6]$$

Tableau 3. Paramètres calculés associés aux liaisons.

Verre	I	J	R_0	K_2	K_3	K_4
3	cp	sc	1.7700	175.0035	0.0000	0.0000
6	nb	c2	1.4520	327.1657	-547.8990	526.5000
9a	nb	c3	1.4520	327.1657	-547.8990	526.5000
9d	nb	c1	1.4520	327.1657	-547.8990	526.5000

Le calcul des paramètres associés aux angles de valence se fait de manière comparable au calcul des termes élongationnels. L'équation de l'énergie d'angle de valence associée est donnée par l'équation 2.7. Les angles nécessitant de nouveaux paramètres sont présentés dans le tableau 2.3.

$$E = K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3(\theta - \theta_0)^3 + K_4(\theta - \theta_0)^4 \quad [2.7]$$

Tableau 4. Paramètres calculés associés aux angles.

Verre	I	J	K	θ_0	K_2	K_3	K_4
1	cp	nb	cp	130.0100	111.2900	-52.3390	-28.1070
2	cp	c2	cl	111.0000	44.3234	-9.4454	0.0000
3	np	cp	sc	114.2300	92.3110	-35.5956	0.0000

	cp	sc	c3	100.3000	57.2900	-6.5301	-11.8204
4	np	cp	oc	114.2300	92.3110	-35.5956	0.0000
5	cp	c2	oh	111.2700	54.5381	-8.3642	-13.0838
6	cp	nb	c2	126.2600	43.8250	-27.7266	1.0056
	nb	c2	hc	107.5000	62.6790	0.0000	0.0000
	c2	nb	c2	112.4436	47.2337	-10.6612	-10.2062
	nb	c2	c2	105.4100	63.3907	-13.4513	0.0000
7	np	cp	c_1	116.0640	71.2598	-15.8273	2.0506
9a	cp	nb	c3	125.1000	67.5900	-26.3889	-16.1536
	c3	nb	hn	120.1350	29.2218	-14.1448	7.2380
	nb	c3	hc	108.9372	57.4010	2.9374	0.0000
9b	c2	nb	hn	119.0700	45.8110	0.0000	0.0000
	nb	c2	c3	114.3018	42.6589	-10.5464	-9.3243
9c	nb	c2	c1	114.3018	42.6589	-10.5464	-9.3243
	nb	c2	c3	105.4100	63.3907	-13.4513	0.0000
9d	nb	c1	c3	105.4100	63.3907	-13.4513	0.0000
	nb	c1	hc	108.9372	57.4010	2.9374	0.0000
	c1	nb	hn	120.1350	29.2218	-14.1448	7.2380
	cp	nb	c1	125.1000	67.5900	-26.3889	-16.1536

pcff n'est pas le champ de forces le plus récent, mais présente l'avantage d'être modifiable. Compass© est un autre champ de forces de deuxième génération plus récent, développé spécialement pour les liquides. Toutefois, il n'est pas possible d'avoir accès à ses paramètres. Il présente cependant la même équation que *pcff*. Nous avons alors utilisé le principe d'ajustement des paramètres internes de *pcff* avec ceux émanant de Compass©. Ainsi, pour ce qui est des paramètres du terme d'énergie dièdre, ils ont été déterminés en procédant au lissage de courbes obtenues par Compass©. L'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre a été évaluée utilisant Compass©, puis les paramètres obtenus avec *pcff* ont été ajustés afin de superposer les deux courbes. L'équation de l'énergie associée est donnée par l'équation 2.8. Les liaisons nécessitant de nouveaux paramètres sont présentées dans le tableau 2.4.

$$\sum_{n=1}^3 V(n)[1 + \cos(n\phi - \phi_0(n))] \quad [2.8]$$

Tableau 5. Paramètres associés aux angles dièdres.

Verre	I	J	K	L	V(1)	$\phi 1(0)$	V(2)	$\phi 2(0)$	V(3)	$\phi 3(0)$
1	np	cp	nb	cp	0.0000	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
	cp	cp	nb	cp	10.8765	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
2	np	cp	c2	cl	0.0000	0.0	0.3000	180.0	0.0000	0.0
	np	cp	sc	c3	0.0000	0.0	1.5000	180.0	0.0000	0.0
4	cp	sc	c3	hc	0.0000	0.0	0.0000	0.0	-0.2500	0.0
	cp	np	cp	sc	0.0000	0.0	5.6183	0.0	0.0000	0.0
5	np	cp	oc	c3	0.0000	0.0	-0.5000	0.0	0.0000	0.0
	cp	np	cp	oc	0.0000	0.0	5.6183	0.0	0.0000	0.0
6	np	cp	c2	oh	0.0000	0.0	-0.3000	0.0	0.0000	0.0
	cp	c2	oh	ho	-0.0100	0.0	0.0400	0.0	-0.2121	0.0
7	np	cp	nb	c2	0.0000	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
	cp	nb	c2	hc	0.0000	0.0	5.6183	0.0	0.0000	0.0
8	cp	nb	c2	c2	0.0000	0.0	5.6183	0.0	0.0000	0.0
	nb	c2	c2	hc	0.0000	0.0	5.6183	0.0	0.0000	0.0
9a	np	cp	c1	c1	0.0000	0.0	-0.9400	0.0	0.0000	0.0
	np	cp	c1	o1	0.0000	0.0	-0.9400	0.0	0.0000	0.0
9b	np	cp	c1	n2	0.0000	0.0	-2.5000	180.0	0.0000	0.0
	np	cp	nb	c3	0.0000	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
9c	cp	nb	c3	hc	0.0000	0.0	0.0000	0.0	-0.2500	180.0
	hn	nb	c3	hc	2.5000	0.0	-0.9400	0.0	0.3400	0.0
9d	np	cp	nb	c2	0.0000	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
	cp	nb	c2	hc	2.8272	0.0	-0.3930	0.0	0.0890	0.0
9e	hn	nb	c2	hc	2.8272	0.0	-0.3930	0.0	0.0890	0.0
	nb	c2	c3	hc	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-0.3550	0.0
9f	hn	nb	c2	c3	2.5000	0.0	-0.9400	0.0	-0.3800	0.0
	cp	nb	c2	c3	3.1000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0
9g	cp	nb	c2	c2	3.4800	0.0	-0.5678	0.0	0.1900	0.0
	hn	nb	c2	c2	3.4800	0.0	-0.5678	0.0	0.1900	0.0
9h	nb	c2	c2	hc	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0
	nb	c2	c2	c3	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0
9i	nb	c1	c3	hc	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0
	hn	nb	c1	c3	3.4800	0.0	-0.5678	0.0	0.1900	0.0
9j	hn	nb	c1	hc	2.8272	0.0	-0.3930	0.0	0.0890	0.0
	np	cp	nb	c1	0.0000	0.0	1.5000	0.0	0.0000	0.0
9k	cp	nb	c1	hc	2.8272	0.0	-0.3930	0.0	0.0890	0.0
	cp	nb	c1	c3	3.4800	0.0	-0.5678	0.0	0.1900	0.0
9l	nb	c2	c2	c2	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0
	cp	nb	c2	c1	3.4800	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0

hn	nb	c2	c1	3.4800	0.0	-0.5678	0.0	0.1900	0.0
nb	c2	c1	hc	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0
nb	c2	c1	c3	-0.3000	0.0	0.0750	0.0	-1.1863	0.0

Quant aux termes hors-plan, ils ont été déterminés en considérant les angles calculés par DFT B3LYP/6-31G(d,p) et en considérant les termes hors-plan apparentés déjà implémentés dans le champ de forces. L'équation de l'énergie associée est donnée par l'équation 2.9. Les termes hors-plan nécessitant de nouveaux paramètres sont présentés dans le tableau 2.5.

$$E = K_2(\chi - \chi_0)^2 \quad [2.9]$$

Tableau 6. Paramètres calculés associés aux termes hors-plan.

Verre	I	J	K	L	K_2	χ_0
1	np	cp	np	c2	15.0921	0.0000
	cp	nb	cp	hn	5.9154	0.0000
3	np	cp	np	sc	15.0921	0.0000
4	np	cp	np	oc	13.0421	0.0000
6	cp	nb	c2	c2	13.0421	0.0000
7	np	cp	np	c_1	17.0526	0.0000
9a	cp	nb	c3	hn	5.9154	0.0000
9b	cp	nb	c2	hn	0.0000	0.0000
9d	cp	nb	c1	hn	5.9154	0.0000

Le recuit simulé est un processus de chauffe-refroidissement qui permet d'obtenir un arrangement des atomes au sein du matériau plus conforme à la réalité. Le système est d'abord porté à une température élevée, soit 700 K. L'utilisation d'une fonction harmonique pour le terme d'élongation permet d'éviter la rupture des liens à haute température. Le fait de rester à haute température permet aux molécules de franchir des barrières hautes en énergie et d'accéder à des minima locaux sur la surface d'énergie potentielle. Le taux de refroidissement a été fixé à 20 K/ns, vitesse permettant d'obtenir assez d'informations avec le minimum de temps de calcul. Lors du premier

recuit, la température la plus basse atteinte est de 200 K, tandis que pour le deuxième recuit, la dynamique moléculaire a été opérée jusqu'à 180 K.

2.4.4 Équilibrage mécanique

Cette procédure consiste en une succession de compressions et de dilatations uniformes dans les trois dimensions de la cellule. L'énergie est minimisée après chaque variation de volume, dans le but d'obtenir une structure énergétiquement minimisée relativement à la densité. Cette procédure permet de faire égaliser la pression interne avec la tension appliquée par la cellule. De ce fait, l'équilibre mécanique est atteint. L'atteinte de cet équilibre est primordial pour la suite des calculs. Il a pu en effet être prouvé qu'obtenir une telle structure permettait de calculer adéquatement la T_g de polymères.

CHAPITRE 3

SIMULATION DE LA TRANSITION VITREUSE DE VERRES ORGANIQUES

3.1 Introduction

La dilatométrie est une méthode efficace du point de vue de la simulation pour déterminer la T_g d'un polymère ou d'un verre. Lors du second refroidissement depuis 700 K, le volume spécifique, soit l'inverse de la densité, est enregistré à différentes températures jusqu'à 180 K par incrément de 20 K. Procéder aux simulations dans l'ensemble NPT permet d'obtenir le volume équilibré de la cellule de simulation à chaque température. La dernière configuration à une température donnée devient la configuration initiale pour la température suivante. La variation linéaire du volume spécifique en fonction de la température correspond au coefficient d'expansion thermique. À la T_g , il y a une rupture de pente représentant un changement de coefficient d'expansion thermique. Cette méthode s'apparente aux travaux expérimentaux de Kovacs quant à la détermination de la T_g (51).

3.2 Ortho-terphényle

Avant de s'attaquer à l'étude des verres avec la triazine en tant que corps central, il paraît normal de valider la puissance et la transférabilité de la méthode sur le seul verre jusqu'alors étudié par simulation atomistique, soit l'ortho-terphényle (OTP) (Figure 10). Il a été largement étudié dû à sa capacité à former un verre et à la simplicité de sa structure. Il présente une T_g expérimentale de 243 K (52). Depuis le milieu des années

90, différentes approches ont été abordées afin d'expliquer le comportement de l'ortho-terphényle.

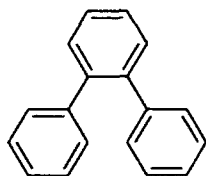


Figure 10. Structure de l'ortho-terphényle.

Les premiers à simuler l'OTP ont été Kudchadkar et Wiest en 1995 (53). Il se sont basés sur un modèle théorique proposé par Lewis and Wahnstrom (54) où chaque groupement phényle est considéré comme un seul site d'interaction. Bien que ce modèle traite de l'OTP comme étant planaire, il décrit relativement bien sa dynamique. Kudchadkar *et al.* ont tenu compte, quant à eux, de la structure tridimensionnelle de l'OTP et des possibles rotations des phényles. Afin de maintenir un temps de calcul raisonnable, ils ont considéré toutes les paires carbone-hydrogène comme des atomes unifiés. Ils ont confiné 24 molécules dans une cellule aux limites périodiques. Leur configuration initiale représente une structure ordonnée qu'ils ont chauffée, puis équilibrée sur 1 ns. En utilisant une vitesse de refroidissement de 1.4×10^{12} K/s, la T_g calculée est de 265 K.

Se basant sur le modèle d'atomes unifiés de Kudchadkar et al., mais en raffinant les paramètres de simulation, Ghosh et Faller ont obtenu une valeur de T_g de 260 K (55, 56), utilisant le programme GROMACS v3.2 (57). Les dix ans qui ont séparé ces deux études ont permis de passer d'un système de 24 à 800 molécules, cela grâce aux progrès en informatique. Ils ont refroidi leur système à différentes vitesses, soient 8×10^{13} K/s, 4×10^{13} K/s et 2×10^{13} K/s sans changer la valeur de la T_g obtenue de façon significative.

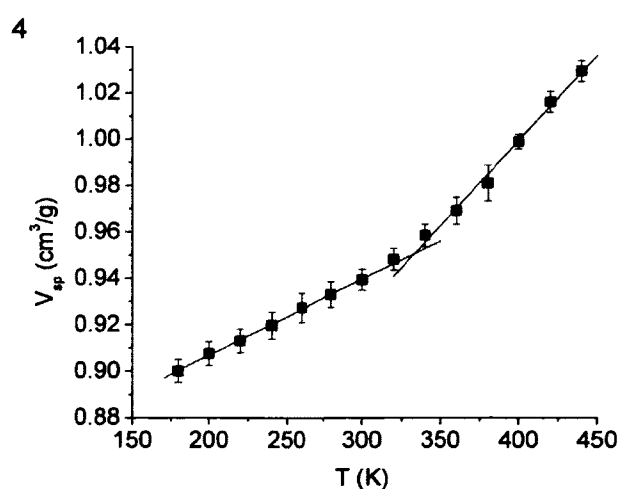
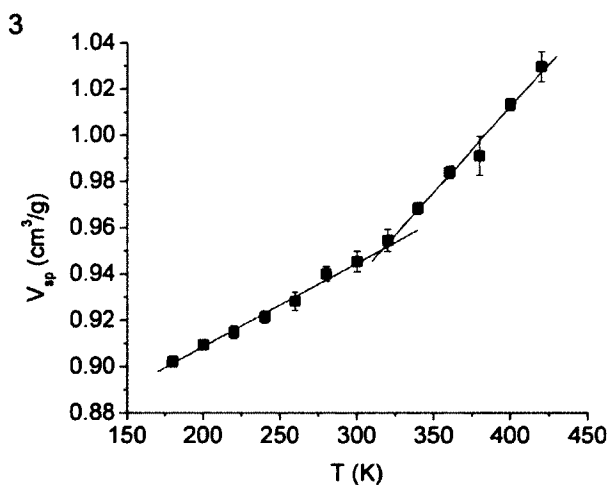
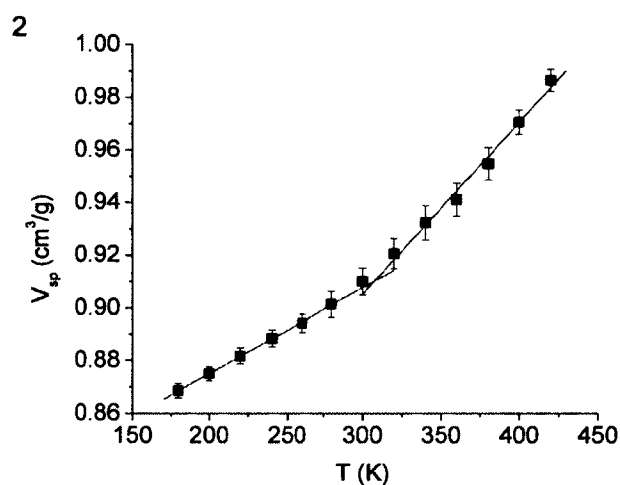
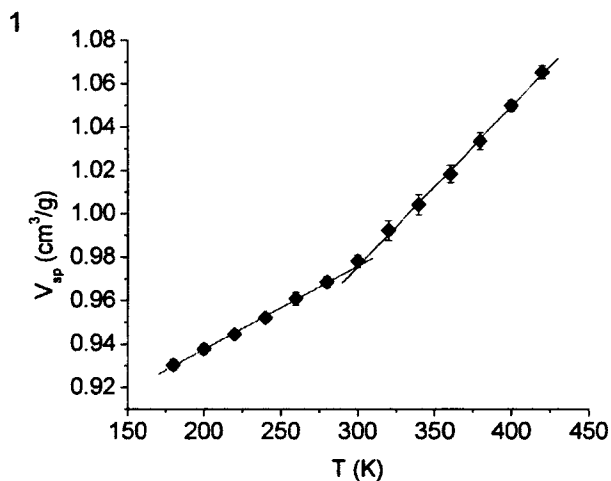
Entretemps, à l'aide d'un programme comparable à MS, nommé Alchemy III, un groupe a utilisé la dynamique moléculaire considérant le modèle tous-atomes pour déterminer la T_g de l'OTP (58). Le champ de forces auquel ils ont fait appel est propre au programme. La dynamique a été réalisée sur des systèmes comprenant 27 et 64 molécules. Les valeurs obtenues sont respectivement de 240 et 245 K à une vitesse de refroidissement de 1.25×10^{11} K/s. Ces résultats très proches de la valeur expérimentale laissent à croire que le modèle tous-atomes donne de meilleurs résultats que le modèle d'atomes unifiés.

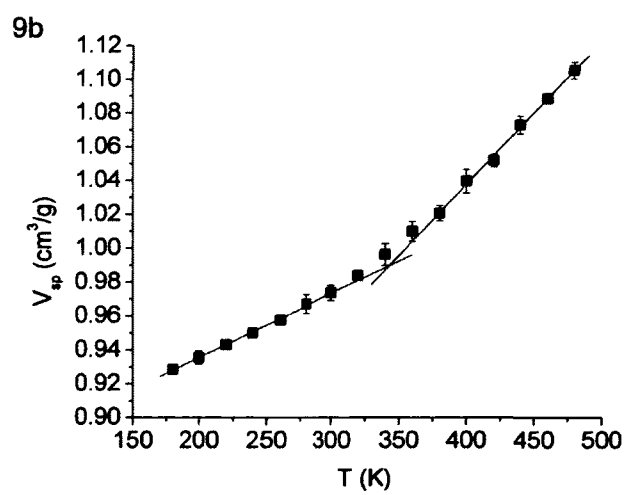
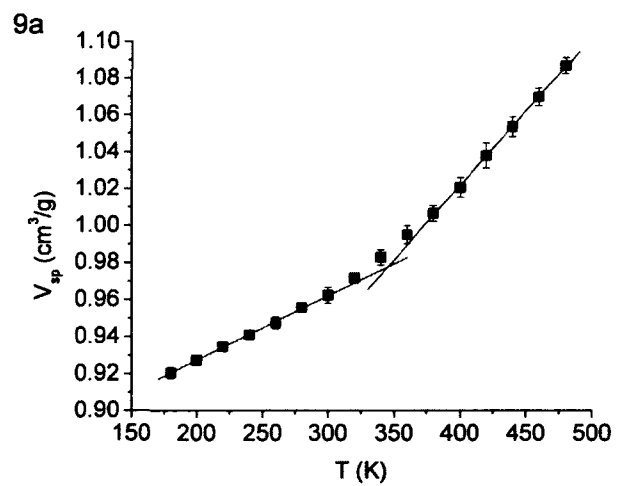
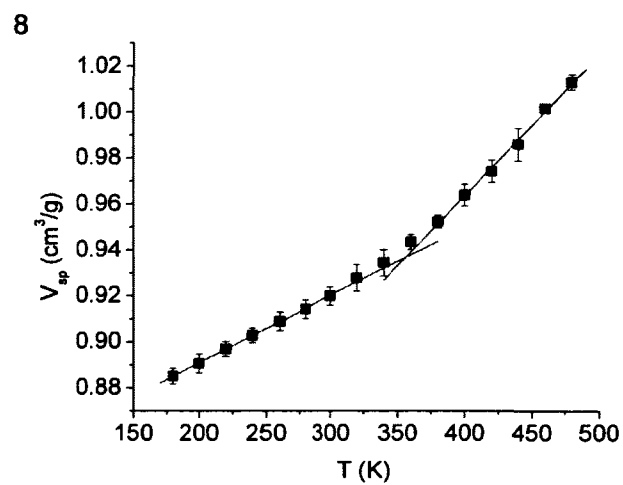
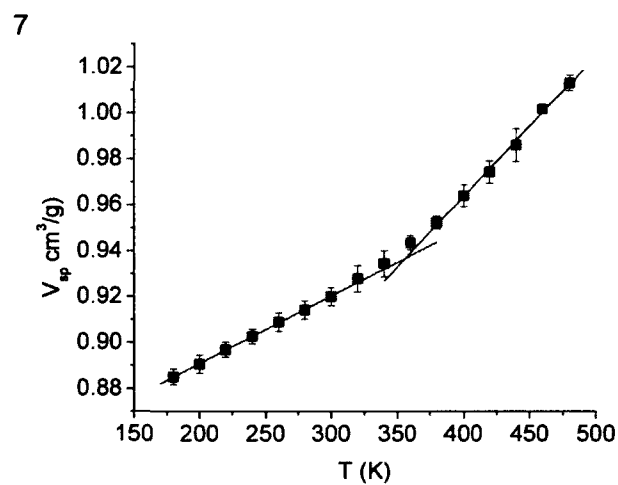
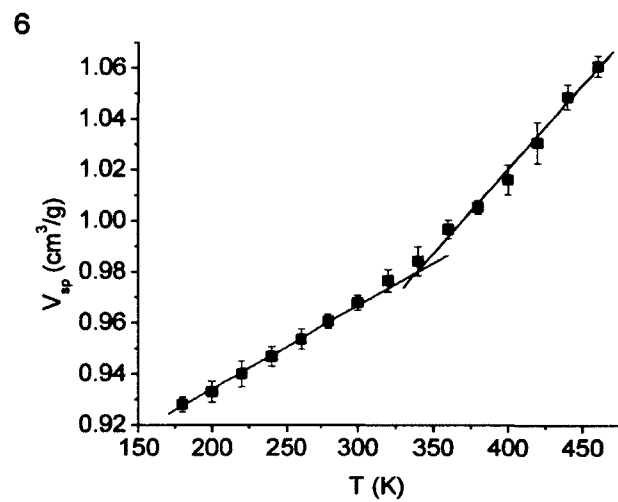
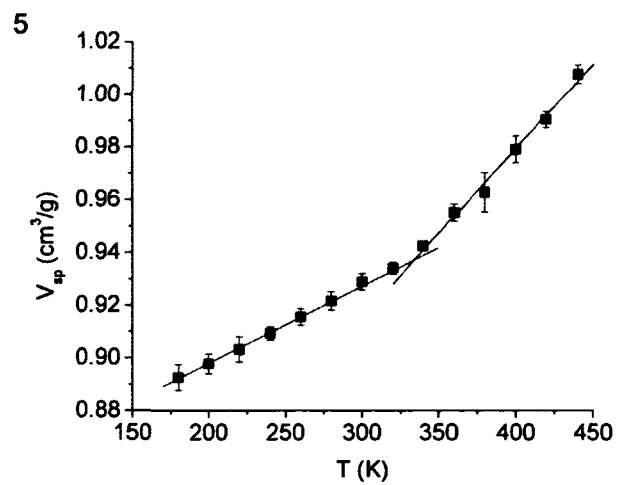
L'OTP a été simulé utilisant la procédure développée durant cette étude afin de valider la méthode. Cette étape permet par la suite de simuler des systèmes plus complexes, telles que les verres moléculaires développés par Lebel, objet de cette étude. Tous les paramètres associés à l'OTP font partie du champ de forces *pcff*, donc aucun traitement supplémentaire n'a été requis. Il est important de rappeler que la méthode utilisée dans cette étude est une approche tous-atomes. Les cellules de simulation comportent 60 molécules. Le nombre de molécules a été choisi de façon à obtenir des cellules de tailles comparables aux cellules des verres. Le taux de refroidissement est de 2×10^{10} K/s et représente un ordre de grandeur plus lent que dans l'étude précédente et deux ordres de grandeur plus lent que dans les études par le modèle d'atomes unifiés. La valeur de T_g obtenue par simulation est de 248 K, soit 5 K au-dessus de la valeur expérimentale.

3.3 Méthodologie

Afin de s'assurer de la validité des simulations, la T_g a été déterminée pour chaque configuration. La température la plus élevée est prise à $1.3 \times T_{g, \text{exp}}$ pour éviter l'effet possible de la température critique (T^*), dont la théorie de la MCT (59) prédit qu'elle correspond au début du régime de Debye. Pour déterminer la T_g , une droite, régression

linéaire, a d'abord été tracée entre 180 et 260 K pour tous les composés pour représenter l'état vitreux. Pour ce qui est de l'état caoutchoutique, une régression linéaire a été faite comportant 6 points et une autre de 7 points. L'intersection des deux droites permet de déterminer la T_g de la configuration. La T_g a ainsi été calculée pour les huit configurations, puis la moyenne et l'écart-type ont été obtenus. Une nouvelle moyenne a été mesurée en éliminant les configurations s'écartant à plus d'un écart-type de la moyenne. La valeur de T_g sélectionnée correspond à la moyenne des configurations la plus proche de la valeur expérimentale déterminée par 6 ou 7 points dans l'état caoutchoutique.





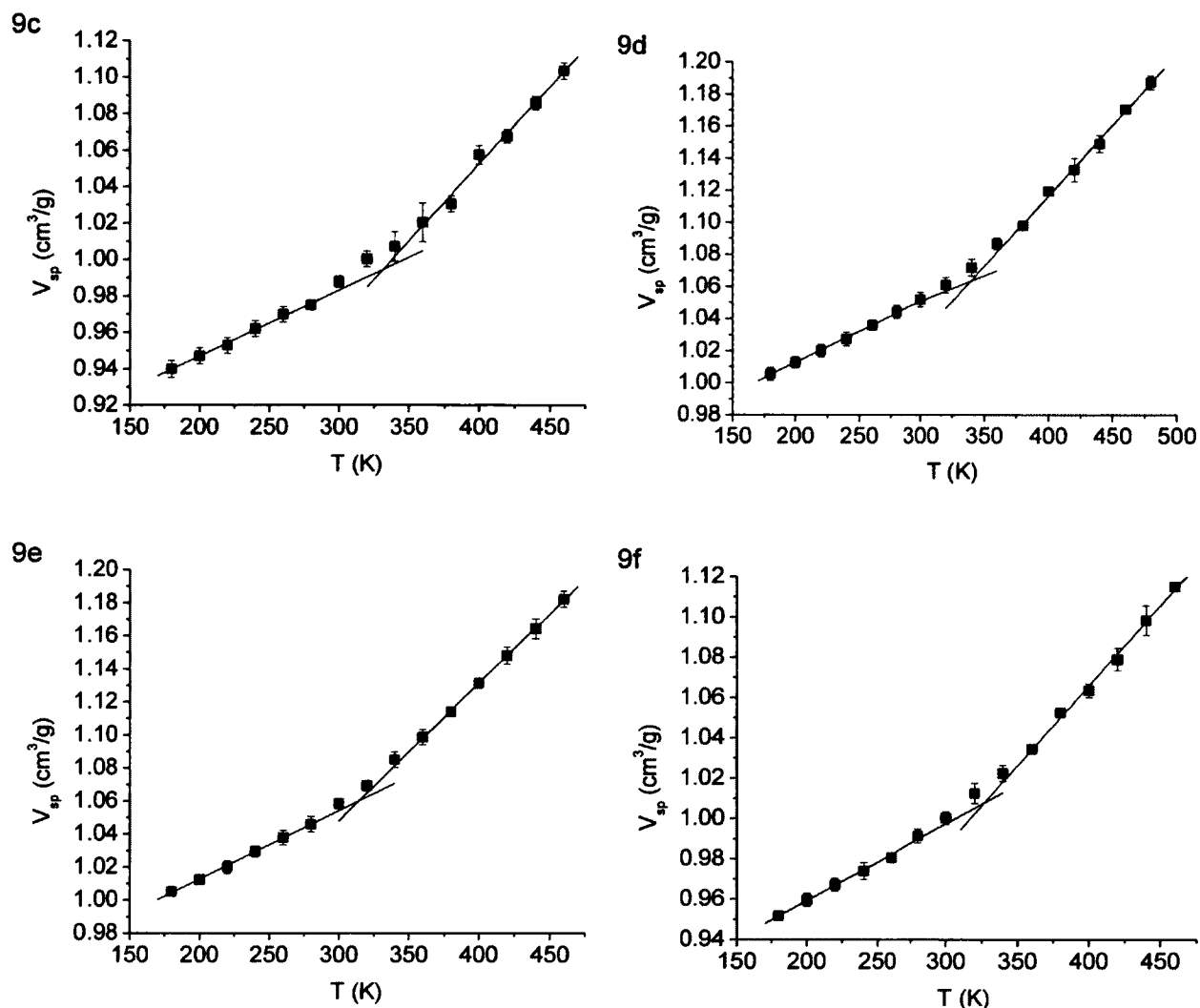


Figure 11. Graphiques de dilatométrie pour les verres 1 à 9f.

3.4 Détermination de la T_g des verres

Les succès obtenus lors de la détermination de la T_g de l'OTP confirment la transférabilité de la méthode développée au sein du laboratoire Soldera à des systèmes non polymériques simples. Il a été démontré expérimentalement que les dérivés de triazine ont la capacité de former des ponts hydrogène intermoléculaires, ce qui augmente le degré de complexité de la simulation.

Les T_g obtenues par le biais de la simulation atomistique faisant appel à la dilatométrie sont présentées dans le Tableau 7. Elles se situent entre 20 K en deçà et 7 K au-delà de la valeur obtenue par DSC à une vitesse de refroidissement de 5 K/min. Dans le cas des polymères, les simulations atomistiques ont montré des valeurs de T_g calculées supérieures aux T_g expérimentales (60) pour des raisons de vitesses extrêmement rapides. Cette différence pouvait être corrélée via l'équation de Williams-Landel-Ferry, WLF (61, 62). Dans le cas des verres, les valeurs calculées concordent avec les données expérimentales malgré une vitesse de refroidissement aussi élevée que dans le cas de la simulation de polymères. Ce résultat peut être expliqué par le fait que dans le cas des verres organiques, en opposition aux polymères, la mobilité des molécules est plus facilement accessible que celle des chaînes polymères.

Tableau 7. Valeurs de T_g par simulation atomistique pour les verres moléculaires.

Composé	T_g exp (K)(34)	T_g sim (K)	Différence
1	314	302	-12
2	317	312	-5
3	327	324	-3
4	331	331	0
5	332	331	-1
6	345	341	-4
7	348	355	+7
8	357	356	-1
9a	367	347	-20
9b	358	342	-16
9c	353	342	-11
9d	367	347	-20
9e	338	321	-17
9f	348	332	-16

Les résultats obtenus par simulation ont été portés en graphique en fonction des valeurs de T_g expérimentales (Figure 12). La régression linéaire révèle une pente de 0,97 (équation 3.1) en considérant la totalité des composés. Il faut mentionner que l'ordonnée à l'origine de la droite de régression a été forcée de passer par l'origine. La tendance linéaire est clairement visible mais les valeurs sont dispersées. Le coefficient de corrélation R^2 est de 0.72.

$$T_{g\text{sim}} = 0.97(T_{g\text{exp}}) \quad [3.1]$$

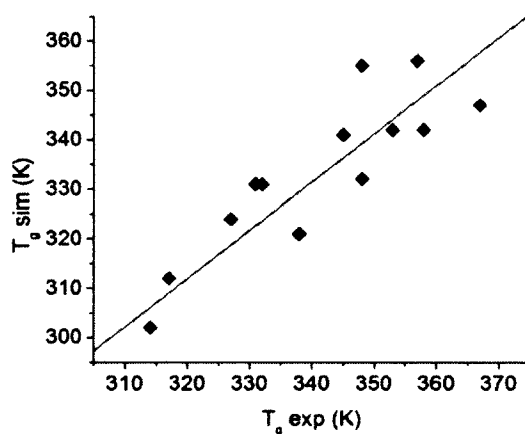


Figure 12. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 1-9f.

Nous pouvons à présent faire une distinction entre 2 familles de composés. Ainsi, tous les composés portant une fonctionnalité amine aliphatique se retrouvent sous la droite de régression. Cette différence peut venir de la paramétrisation du champ de forces et signifierait que la fonction amine n'est pas paramétrée de façon optimale. Pour confirmer cette hypothèse, nous notons que la famille des amines aliphatiques, soient les dérivés 9a à 9f, présente une régression linéaire de coefficient de 0.91. L'autre famille prend en considération les composés 1 à 8. La Figure 13 a alors été subdivisée

en deux figures 14 et 15, présentant la T_g simulée en fonction de la T_g expérimentale pour, respectivement, les composés 1-8 et 9a-9f.

Pour les composés 1 à 8, la régression linéaire présente une pente de 0.99 (équation 3.2) avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.92. Sur le graphique, on remarque que les composés 7 et 8 présentent une T_g similaire. En se référant aux paramètres de champ de forces définis pour ces deux dérivés à la section 2.4.3, on s'aperçoit qu'ils sont les mêmes. Il n'est donc pas surprenant de retrouver des valeurs similaires.

$$T_{g\text{sim}} = 0.99(T_{g\text{exp}}) \quad [3.2]$$

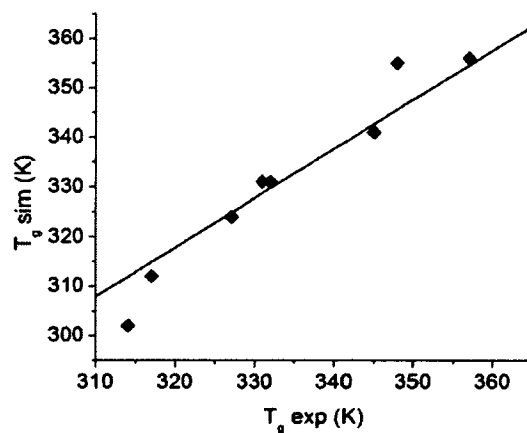


Figure 13. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 1-8.

En ce qui a trait aux composés portant des amines aliphatiques 9a-9f (Figure 14), l'équation 3.3 présente la dépendance linéaire entre la T_g simulée et expérimentale. La pente est de 0.95 le coefficient de corrélation R^2 est de 0.91.

$$T_{g\text{sim}} = 0.95(T_{g\text{exp}}) \quad [3.3]$$

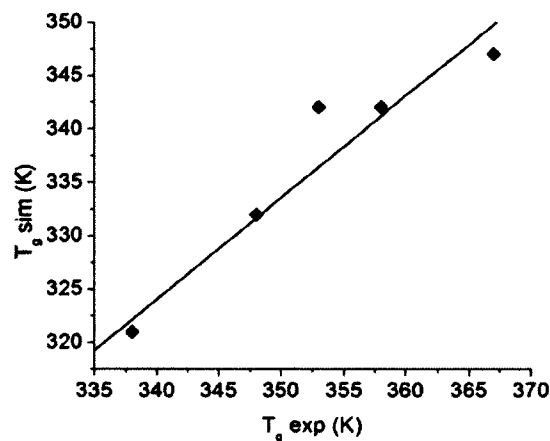


Figure 14. Relation entre la T_g simulée et la T_g expérimentale des composés 9a-9f.

3.5 Analyse

Grâce à une très forte corrélation entre données simulées et expérimentales, il est à présent possible de proposer une interprétation des raisons moléculaires qui génèrent cette différence de T_g . L'analyse des facteurs expliquant une telle linéarité des T_g diffère légèrement de celle effectuée sur les polymères. Il est question ici de petites molécules distinctes. Les difficultés d'analyse dues à l'enchevêtrement des chaînes n'y sont pas à considérer. Les différentes analyses s'attarderont principalement aux composés 1 à 8 dues à la différence des groupements fonctionnels. Dans le cas des composés 9a à 9f, comportant un groupement amine, le phénomène d'augmentation de la longueur de la chaîne latérale menant à une diminution de la T_g est très bien expliqué par le concept de volume libre (28). La faible mobilité de la fonction amine qui tend à diminuer le volume libre est contrebalancée par la mobilité de la chaîne qui, quant à elle favorise l'augmentation du volume libre, ce qui entraîne une diminution de la T_g pour les composés possédant une longue chaîne aliphatique.

3.5.1 Coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique est extrait du graphique de dilatométrie. Compte tenu de la présence de deux régimes distincts, vitreux et caoutchoutique, deux coefficients sont calculés. Ils sont présentés au Tableau 8. Les coefficients expérimentaux ne sont pas encore connus. Dans la présente étude, il n'est pas possible de tirer de liens entre la valeur de T_g et les coefficients.

Tableau 8. Coefficients d'expansion thermique.

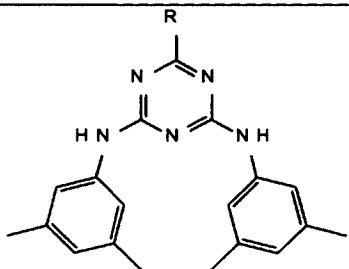
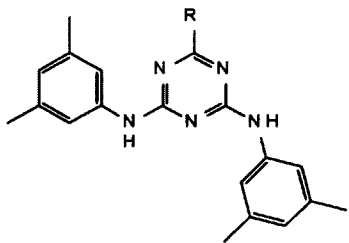
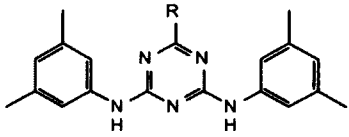
Composé	$\alpha_1 (\times 10^{-4}) (K^{-1})$	$\alpha_2 (\times 10^{-4}) (K^{-1})$
1	3.82	7.39
2	3.26	6.55
3	3.61	7.92
4	3.29	7.34
5	2.92	6.40
6	3.29	6.64
7	2.98	6.40
8	2.94	6.12
9a	3.47	8.06
9b	3.78	8.47
9c	3.60	8.44
9d	3.86	8.80
9e	4.14	8.36
9f	3.82	7.93

3.5.2 Position des mexylamines

Compte tenu de la similarité structurale des molécules étudiées, il semble tout à fait pertinent de considérer le fait que les différences de T_g soient liées directement à la structure du groupement fonctionnel. Il est en effet le seul élément distinctif entre les différents composés. Toutefois, avant de s'attaquer à ce groupement fonctionnel, il est important d'étudier les autres éléments structuraux comme les groupements

mexylamines qui sont communs à tous les composés, afin de constater si leur comportement dû à un groupement latéral différent, peut mener à une différence de T_g . Le Tableau 9 présente les trois conformations possibles ainsi que leur poids statistique dans l'état vitreux, soit à 200 K pour tous les composés étudiés.

Tableau 9. Distribution des conformères dans l'état vitreux

	Conformère	Pourcentage (%)
I		20-28
II		45-49
III		26-31

Le conformère II est dégénéré, montrant ainsi qu'aucune conformation n'est privilégiée. L'effet des mexylamines sur la T_g peut donc être négligé. Cette conclusion est confirmée par les fonctions de distribution radiale présentées un peu plus loin.

3.5.3 Position du groupement fonctionnel

Afin de prouver l'implication du groupe fonctionnel dans la différence de T_g , les trajectoires obtenues lors des DM sont utilisées pour effectuer différentes analyses au

niveau microscopique. Une première étude faisant appel à une différence d'énergies potentielles tendant à démontrer certaines interactions spécifiques telles que l'énergie de liaison ou l'énergie de Van der Waals, par exemples, ne peut pas être réalisée. En effet, les paramètres de champs de force sont différents pour chaque molécule (63).

Une façon d'obtenir de l'information sur la dynamique locale est de s'attarder à la fréquence de rotation autour de la liaison entre le groupement fonctionnel et la triazine à différentes températures (Figure 15). La pente du diagramme arrhénien ainsi obtenu correspond à l'énergie d'activation (E_a) qui représente l'énergie nécessaire pour passer d'un rotamère stable à l'autre. L'énergie d'activation peut être reliée à la mobilité du groupement fonctionnel (60, 61). Les valeurs des angles dièdres associés aux rotamères les plus stables de chacun des verres étudiés sont présentées au Tableau 10. Les angles de 0° et $\pm 180^\circ$ représentent la planarité entre la triazine et le groupement fonctionnel, tandis qu'un angle de $\pm 90^\circ$ signifie que le groupement adopte une position perpendiculaire par rapport au noyau triazine.

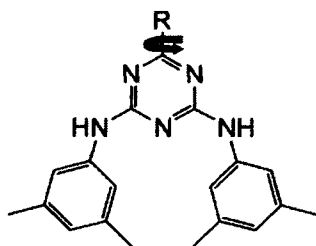


Figure 15. Liaison étudiée pour regarder la mobilité du groupement fonctionnel.

Tableau 10. Valeurs des angles dièdres correspondant aux rotamères les plus stables pour chaque molécule.

Composé	Valeur de torsion 1	Valeur de torsion 2
1	90	-90
2	90	-90
3	90	-90
4	90	-90
5	90	-90
6	0	± 180
7	0	± 180
8	0	± 180
9a-f	0	± 180

Une fois que les rotamères sont identifiés, la fréquence du passage de l'un à l'autre peut être déterminée à partir d'une trajectoire pour une température donnée. Le logarithme des fréquences des transitions est alors porté en graphique en fonction de l'inverse de la température. Les diagrammes arrhéniens obtenus pour les verres 1 à 5 sont présentés à la Figure 16. Les composés ayant des groupes fonctionnels favorisant des rotamères planaires, soient les composés 6 à 9f, présentent très peu de rotations à des températures allant jusqu'à 700 K. Il n'est donc pas possible de tracer leur diagramme arrhénien. Dans le cas du composé portant l'amide, les concepts de chimie organique suggèrent qu'un pont hydrogène intramoléculaire menant à la formation d'un cycle à 5 membres serait possible, cependant la simulation n'a pas permis de confirmer cette possibilité. L'effet stérique de leur groupement fonctionnel peut expliquer une diminution de la mobilité du groupement fonctionnel dû à l'espace restreint. Ceci est en accord avec le concept du volume libre, expliquant des T_g plus élevées pour ces composés (Tableau 7) (28).

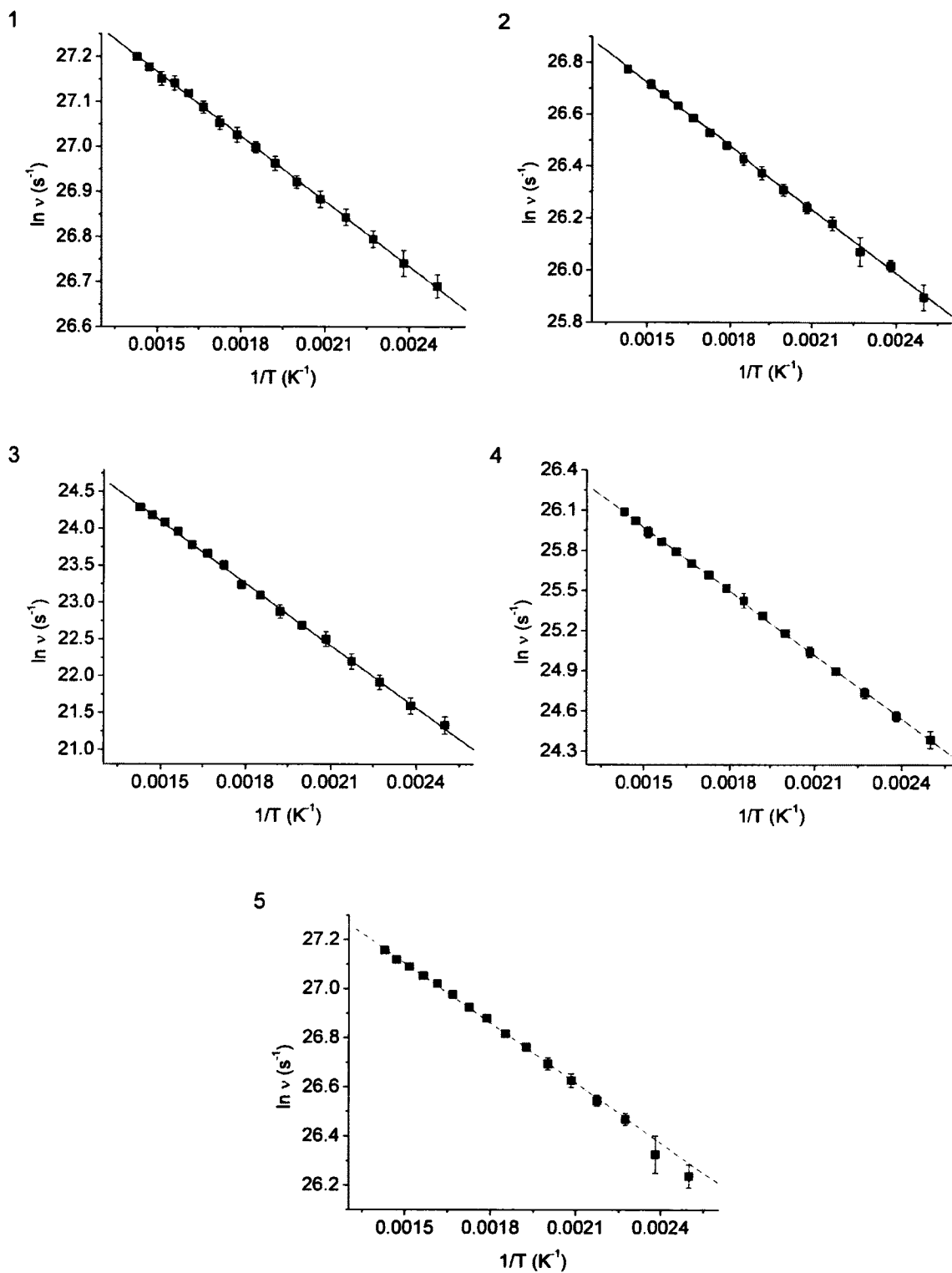


Figure 16. Logarithme naturel de la fréquence de transition entre les deux états rotamériques en fonction de l'inverse de la température pour les composés 1 à 5.

Les valeurs de E_a obtenues par cette analyse sont présentées au Tableau 11. Selon la théorie du volume libre, plus le volume libre est élevé, plus la T_g doit être basse. Étant donné que la contribution du reste de la molécule au volume libre est comparable, le volume libre généré par la mobilité du groupement fonctionnel doit expliquer la variation de T_g : plus le nombre de transitions est élevé, plus cela génère de volume libre, plus la T_g doit être basse. Cela se traduit plus adéquatement par la valeur d' E_a . Si l' E_a est grande, la mobilité est réduite, conduisant à des T_g élevées. À la lecture du Tableau 11, cette règle ne semble toutefois pas être respectée. Le composé 3 présente une E_a supérieure à son homologue 4 qui porte un éther au lieu d'un thioéther, mais possède une T_g inférieure. Lorsque l'on regarde le composé 5, on observe une E_a comparable à celle du composé 2, mais présente une T_g 15 K supérieure. Lorsqu'on s'attarde aux molécules individuellement, on remarque que dans le cas du composé 5, à basse température, on dénombre un nombre élevé de transitions pour un nombre restreint de molécules. Sur une période d'une nanoseconde, certains groupes hydroxyméthyles subissent plus de 600 transitions pendant que d'autres demeurent immobiles.

Tableau 11. Énergie d'activation (E_a) liée à la rotation du groupement fonctionnel

Composé	$T_{g,exp}$ (K) (34)	E_a (kJ/mol)
1	314	3.9
2	317	6.8
3	327	23.4
4	331	13.2
5	332	7.1

Expérimentalement, les ponts hydrogène peuvent avoir un effet primordial dans l'obtention d'un état amorphe. La fonction de distribution radiale (RDF) permet de rendre compte des distances entre différents atomes. Ces liens spécifiques peuvent donc être observés en appliquant cette technique aux différentes trajectoires. Dans un premier temps, la RDF a été calculée pour la portion commune des composés 1 à 8. La distance entre les atomes d'azote du noyau triazine et les atomes d'hydrogène des

groupements mexylamines de toutes les autres molécules a été déterminée à 200 K (Figure 17a). Aucun éléments pertinents n'a pu être extrait quant à une implication sur les différences de T_g , tel que cela a été confirmé par le calcul des différences de comportement des groupements communs. Dans la Figure 17b, les contributions possibles du groupement fonctionnel sont ajoutées au calcul. Un pic apparaît alors à 2 Å parmi les composés 5, 7 et 8.

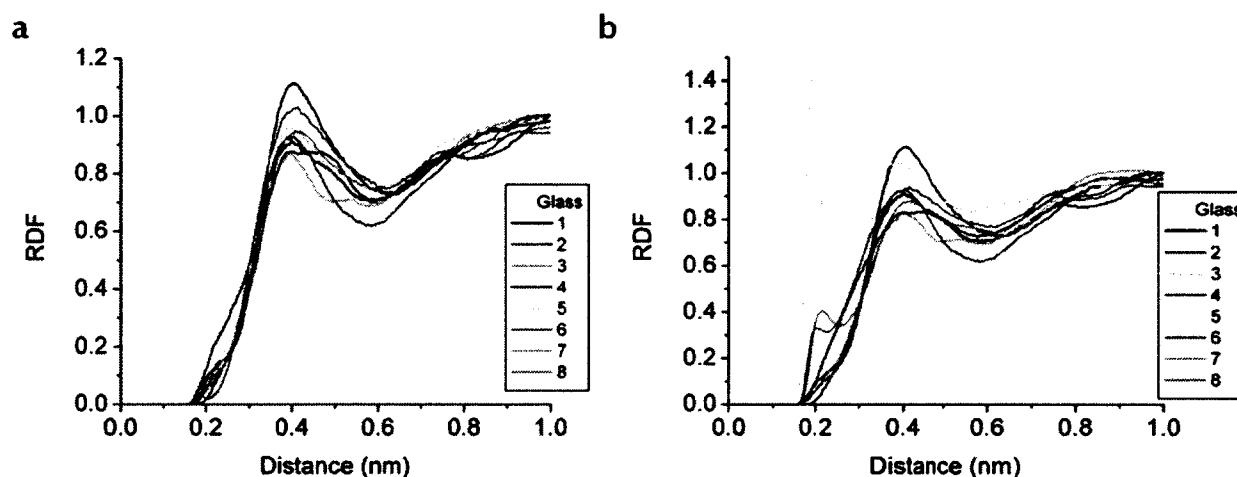


Figure 17. Distribution radiale entre $N_{\text{aromatique}}$ et $H_{\text{hétéroatome}}$ provenant a) des mexylamines uniquement; b) de tous les protons.

Les profils des composés 7 et 8 sont semblables, en accord avec les résultats de T_g . Dans le cas du composé 5, la hauteur du pic situé à 0,2 nm est beaucoup plus important que celle des autres molécules. Il peut s'expliquer par le fait que l'ester et l'amide sont plus volumineux. L'accès au pont hydrogène peut être gêné par l'effet stérique du groupement. En ce qui concerne le composé 5, le pic à 0,2 nm montre la présence de ponts hydrogène entre l'atome d'hydrogène de l'alcool et les atomes d'azote aromatiques de la triazine ainsi qu'entre les alcools.

La non-linéarité entre énergie d'activation et T_g peut alors provenir de l'hétérogénéité intrinsèque du système provenant d'une mobilité restreinte de certains groupements

fonctionnels, due à la présence de ces liens hydrogènes. Afin de vérifier cette hypothèse, la contribution de chacune des 40 molécules composant un système à la mobilité globale a été observée.

Afin de mieux voir l'effet de l'hétérogénéité des mouvements, l'analyse a été effectuée à 240 K. Le nombre de transitions pour chaque molécule sur une période d'une nanoseconde a été moyenné sur les huit configurations (64). Le nombre moyen de transitions par ns est reporté dans la Figure 18 pour les composés 2, 4 et 5. Cette figure montre une grande variation dans le nombre de rotations. Le composé 4 présente l'énergie d'activation associée à cette rotation la plus élevée (Tableau 11). Automatiquement, la mobilité du groupement fonctionnel doit être moins importante. Cela se traduit par seulement un faible nombre (24 sur 40) de ces groupes qui tournent à 240 K (Figure 18). À l'opposé, la molécule 2 qui présente l'énergie d'activation la plus basse, montre une rotation de presque tous ses groupements latéraux (36 sur 40). Toutefois, la molécule 5 qui présente une énergie d'activation proche de celle de la molécule 2, révèle un nombre plus faible de groupements qui tournent, soit 27 sur 40; un nombre qui s'approche davantage de celui de la molécule 4. Cette contribution limitée du groupement alcool coïncide avec la présence de ponts hydrogène intermoléculaires observés par l'analyse de RDF. La molécule 5 par ses mouvements gênés de la chaîne latérale, se comporte de façon similaire à un système réticulé, la T_g est augmentée. Cette observation est donc parfaitement en accord avec le concept du volume libre.

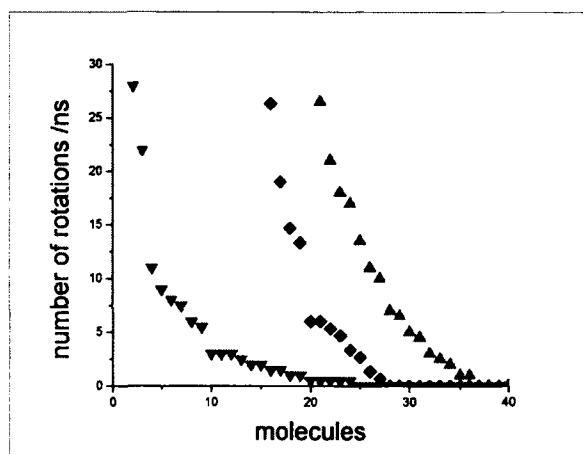


Figure 18. Nombre de rotations moyennes par ns pour les 40 molécules des composés 2 (▲), 4 (▼), et 5 (◆), en ordre décroissant, à 240 K (64).

CONCLUSION

Il reste encore beaucoup à apprendre sur la transition vitreuse. Plusieurs théories existent, certaines s'opposent, d'autres se complètent, mais aucune n'arrive à expliquer ce phénomène dans toute sa globalité tant temporelle que spatiale. Les polymères ont alimenté de nombreuses études sur le sujet. Le nombre de publications concernant la transition vitreuse parmi les verres moléculaires demeure toutefois limité.

Ce mémoire vise à apporter une approche atomistique quant à l'étude de la transition vitreuse de verres moléculaires qui ne nécessitent aucun traitement particulier pour atteindre l'état vitreux expérimentalement. Nous avons ainsi montré que la méthode développée pour les polymères faisant appel à la simulation atomistique peut s'appliquer également à des composés de petite taille, tout en maintenant une bonne précision par rapport aux valeurs expérimentales.

La linéarité entre T_g simulées et calculées a été démontrée pour des composés de structures comparables. Pour ce faire, un champ de forces de deuxième génération destiné à la simulation de polymères, soit *pcff*, a été utilisé. Il a toutefois été paramétré pour répondre aux groupements fonctionnels particuliers qui ont fait l'objet de cette étude. Nos mesures ont pu alors révéler l'existence d'interactions intermoléculaires par le biais des ponts hydrogène qui tendent à mener à une hétérogénéité structurale, permettant d'expliquer la valeur plus élevée de la T_g de certaines molécules.

Dans les travaux futurs, il sera important de s'attarder à l'effet de la vitesse de refroidissement sur les valeurs obtenues. Il faudrait voir à distinguer l'ester de l'amide qui, présentement, sont paramétrés de la même façon, expliquant les valeurs de T_g similaires. La théorie propose que dans le cas de l'amide, il devrait y avoir la possibilité de former des ponts hydrogène intramoléculaires. La présence de ces interactions

pourraient expliquer l'écart de T_g entre la fonction amide et ester qui s'élève à 10 K expérimentalement.

L'étude présentée dans ce mémoire ouvre donc la porte à de nombreuses études portant sur la simulation de verres moléculaires. En particulier, les composés 9a à 9f restent à étudier. Pour qu'ils puissent appartenir à la même droite de régression linéaire des T_g simulées et expérimentales des composés 1 à 8, leur paramétrage au niveau du champ de forces doit être optimisé. De ce fait, une étude microscopique comparative pourra être entreprise. Des études permettant le calcul du déplacement quadratique moyen peuvent également être faites. Elles vont mener au calcul du facteur de diffusion dont son étude aura pour finalité de corrélérer à des théories actuelles, telles que MCT.

Il serait également intéressant d'étudier des verres qui, expérimentalement, ne présentent pas d'état vitreux. Il y a deux façons d'aborder ces composés. Une première approche consiste à prendre un composé connu pour mener au cristal et appliquer la méthode employée dans cette étude. Un composé portant un seulement un chlore comme fonctionnalité a été simulé à la fin du projet et une T_g a été observée. Il faudrait pousser plus loin l'analyse afin d'expliquer la différence avec l'expérimentation. L'autre approche, quant à elle, utilise une structure cristalline comme configuration de départ. Il s'agit ensuite de procéder au recuit simulé en s'assurant de chauffer le cristal au-delà de la température de fusion. On pourrait s'attendre à observer une T_g , de la même façon qu'en employant l'autre approche.

Maintenant que les verres à base de triazine comportant deux groupements mexylamines ont pu être simulés de manière adéquate, il devient intéressant de se pencher sur des molécules plus complexes. Ainsi, il a été observé expérimentalement qu'un seul groupement mexyle est suffisant pour mener à l'état vitreux. Un tel exemple a déjà été amené au banc d'essai et le résultat s'est avéré concluant. La structure de

cette nouvelle molécule ne peut, cependant pas être divulguée puisqu'elle fait l'objet d'un éventuel brevet. Toutefois, des études de simulation sur ce composé ou sur ses dérivés pourront être menées, permettant la conception de nouveaux verres moléculaires répondant aux exigences industrielles.

BILIOGRAPHIE

- 1 Y. SHIROTA, J. Mater. Chem. **10**, 1 (2000).
- 2 D. YANG, S. W. CHANG and C. K. OBER, J. Mater. Chem. **16**, 1693 (2006).
- 3 P. STROHRIEGL and J. V. GRAZULEVICIUS, Adv. Mater. **14** (20), 1439 (2002).
- 4 A. DE SILVA, N. M. FELIX and C. K. OBER, Adv. mater. **20**, 3355 (2008).
- 5 S. BHATTACHARYA and R. SURYANARAYANAN, J. Pharm. Sci. **98** (9), 2935 (2009).
- 6 L. H. SPERLING, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Son, Ins., New York, (2001).
- 7 G. REHAGE and W. BORCHARD, *The Thermodynamic of the Glassy State*, England, (1973).
- 8 W. KAUZMANN, Chem. Rev. **43**, 219 (1948).
- 9 B. MINISINI and F. TSOBNANG, Composites: Part A **36** (4), 539 (2005).
- 10 A. SOLDERA and Y. GROHENS, Polymer **45**, 1307 (2004).
- 11 M. KOTELYANSKII and D. N. THEODOROU, *Simulation Methods for Polymers*, Marcel Dekker, New York (2004).
- 12 K. BINDER, J. BASCHNAGEL and W. PAUL, Prog. Polym. Sci. **28**, 115 (2003).
- 13 N. METATLA and A. SOLDERA, Macromol. Theor, Sim. **20**, DOI: 10.1002/mats.201000088 (2011).
- 14 A. SOLDERA, Techniques de l'ingénieur **AF6** (AF 6042), 1 (2003).
- 15 A. SOLDERA and N. METATLA, Composites: Part A **36**, 521 (2005).
- 16 O. LEBEL, T. MARIS, M.-È. PERRON, E. DEMERS and J. D. WUEST, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10372 (2006).
- 17 M. VOGEL and E. ROSSLER, J. Chem. Phys. **114**, 5802 (2001).
- 18 D. RICHTER, B. FRICK and B. FARAGO, Phys. Rev. Lett. **61**, 2465 (1988).
- 19 T. KANAYA, K. KAJI and K. INOUE, Macromolecules **24**, 1826 (1991).
- 20 A. P. SOKOLOV, V. N. NOVIKOV and B. STRUBE, Phys. Rev. B **56**, 56 (1997).
- 21 D. FIORETTO, U. BUCHENAU, L. COMEZ, A. P. SOKOLOV, C. MASCIOVECCHIO, A. MERMET, G. RUOCCO, F. SETTE, L. WILLNER, B. FRICK, D. RICHTER and L. VERDINI, Phys. Rev. E **59**, 4470 (1999).

- 22 P. MEARES, Trans. Faraday Soc. **53**, 31 (1957).
- 23 J. H. GIBBS and E. A. DI MARZIO, J. Chem. Phys. **28**, 373 (1958).
- 24 G. ADAM and J. H. GIBBS, J. Chem. Phys. **43** (1), 139 (1965).
- 25 K. L. NGAI, Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 709 (2007).
- 26 W. GOTZE, J. Phys.: Condens Matter **11**, A1 (1999).
- 27 M. H. COHEN and D. TURNBULL, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).
- 28 D. TURNBULL and M. H. COHEN, J. Chem. Phys. **34** (1), 120 (1961).
- 29 M. H. COHEN and G. S. GREEST, Phys. Rev. B **20**, 1077 (1979).
- 30 T. G. FOX and P. J. FLORY, J. Appl. Phys. **21** (6), 581 (1950).
- 31 Y. SHIROTA, J. Mater. Chem. **15**, 75 (2005).
- 32 K. NAITO and P. MIURA, J. Phys. Chem. **97** (23), 6240 (1993).
- 33 R. FINK, Y. HEISCHKEL, M. THELAKKAT and H.-W. SCHMIDT, Chem. Mater. **10**, 3620 (1998).
- 34 J. D. WUEST and O. LEBEL, Tetrahedron **65**, 7393 (2009).
- 35 R. WANG, C. PELLERIN and O. LEBEL, J. Mater. Chem. **19**, 2747 (2009).
- 36 A. PLANTE, D. MAURAN, S. P. CARVALHO, J. Y. S. D. PAGÉ, C. PELLERIN and O. LEBEL, J. Phys. Chem. B **113** (45), 14884 (2009).
- 37 L. VERLET, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- 38 J. M. HAILE, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).
- 39 J. B. HENDRICKSON, J. Am. Chem Soc. **83**, 4537 (1961).
- 40 W. L. JORGENSEN and J. TIRADO-RIVES, J. Am. Chem Soc. **110**, 1657 (1988).
- 41 W. L. JORGENSEN, D. S. MAXWELL and J. TIRADO-RIVES, J. Am. Chem Soc. **118** (11225) (1996).
- 42 W. DAMM, T. A. HALGREN, R. B. MURPHY, A. M. SMONDYREV, R. A. FRIESNER and W. L. JORGENSEN, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. **224**, U471 (2002).
- 43 S. J. WEINER, P. A. KOLLMAN, D. A. CASE, U. CHANDRA SINGH, C. GHIO, G. ALAGONA, S. PROFETA and P. WEINER, J. Am. Chem Soc. **106**, 765 (1984).
- 44 J. WANG and P. A. KOLLMAN, J. Comput. Chem **22**, 1219 (2001).
- 45 B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINATHAN and M. KARPLUS, J. Comput. Chem **4**, 187 (1983).

- 46 A. D. MACKERELL, D. BASHFORD, M. BELLOTT, R. L. DUNBRACK, J. D. EVA SECK, M. J. FIELD, S. FISCHER, J. GAO, H. GUO, S. HA, D. JOSEPH MCCARTHY, L. KUC NIR, K. KUCZERA, F. T. K. LAU, C. MATTOS, S. MICHNICK, T. NGO, D. T. NGUYEN, B. PRO HOM, W. E. REIHER, B. ROUX, M. SCHLENKRICH, J. C. SMITH, R. STOTE, J. STRAUB, M. W. TANABE, J. WIORKIEWICZ KUCZERA, D. YIN and M. KARPLUS, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3586 (1998).
- 47 H. J. HWANG, T. P. STOCKFISCH and A. T. HAGLER, *J. Am. Chem Soc.* **116**, 2515 (1994).
- 48 H. SUN, S. J. MUMBY, M. J. R. and A. T. HAGLER, *J. Phys. Chem.* **99**, 873 (1995).
- 49 H. SUN, *J. Phys. Chem. B* **102** (38), 7338 (1998).
- 50 M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, M. J.M., A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, A. MALIK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE and J. A. POPLE, *Gaussian 98 (Revision A.6)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, (1998).
- 51 A. J. KOVACS, *Adv. Polym. Sci.* **3**, 394 (1964).
- 52 R. J. GREET and D. TURNBULL, *J. Chem. Phys.* **46**, 1243 (1967).
- 53 S. R. KUDCHADKAR and J. M. WIEST, *J. Chem. Phys.* **103** (19), 8566 (1995).
- 54 G. WAHNSTROM and L. J. LEWIS, *Solid State Commun.* **83**, 295 (1993).
- 55 J. GHOSH and R. FALLER, *J. Chem. Phys.* **125** (044506), 01 (2006).
- 56 J. GHOSH and R. FALLER, *Molecular Simulation* **33** (9), 759 (2007).
- 57 E. LINDAHL, B. HESS and V. D. SPOEL, *J. Mol. Model.* **7**, 306 (2001).
- 58 J. J. OU and S. H. CHEN, *J. Comput. Chem* **19** (1), 86 (1998).
- 59 K. S. SCHWEIZER and E. SALTZMAN, *J. Chem. Phys.* **121**, 1984 (2004).

- 60 R. H. BOYD, R. H. GEE, J. HAN and Y. JIN, J. Chem. Phys. **101** (1), 788 (1994).
- 61 A. SOLDERA and N. METATLA, Phys. Rev. E **74** (061803), 1 (2006).
- 62 N. METATLA, *Thèse de doctorat*, Université de Sherbrooke, 2008, 157 pages.
- 63 A. SOLDERA, Polymer **43** (15), 4269 (2002).
- 64 A. PLANTE, S. PALATO, O. LEBEL and A. SOLDERA, soumis à Adv. Func. Mat. (2012).